

Ultra-finomszemcsés anyagok mikroszerkezeti paramétereinek meghatározása

MTA doktori értekezés

Gubicza Jenő



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Anyagfizikai Tanszék

Budapest

2008

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	3
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
2.1. Ultra-finomszemcsés anyagok előállításának módszerei	6
2.1.1. Termikus plazmaszintézis	6
2.1.2. Elektrokémiai leválasztás	8
2.1.3. Amorf anyag kristályosítása	9
2.1.4. Nagymértékű képlékeny deformáció	10
2.1.4.1. Ultra-finomszemcsés porok előállítása őrléssel	10
2.1.4.2. Tömbi anyagok nagymértékű képlékeny deformációja	11
2.2. Ultra-finomszemcsés anyagok fizikai tulajdonságai	15
2.2.1. Mechanikai tulajdonságok	15
2.2.1.1. A folyáshatár függése a szemcsemérettől	15
2.2.1.2. Az alakíthatóság változása ultra-finomszemcsés anyagokban	17
2.2.2. Mágneses tulajdonságok	20
2.2.3. Termikus tulajdonságok	21
2.3. A mikroszerkezet vizsgálata röntgen vonalprofil analízissel	23
2.3.1. A klasszikus Warren-Averbach analízis	24
2.3.2. A klasszikus Williamson-Hall módszer	26
2.3.3. A diszlokációk által okozott vonalszélesedés	27
2.3.4. A módosított Warren-Averbach analízis	29
2.3.5. A módosított Williamson-Hall módszer	29
2.3.6. A variancia módszer	31
3. AZ ELŐZMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA ÉS VIZSGÁLATAIM CÉLKITŰZÉSEI	33
4. SAJÁT EREDMÉNYEK	34
4.1. Röntgen vonalprofil analízis teljes profil illesztéssel [S1-S4]	34
4.2. Az előállítási körülmények hatása nanokristályos Si_3N_4 kerámiaporok szemcseszerkezetére [S5,S6]	44
4.3. Nagymértékű képlékeny deformációval előállított ultra-finomszemcsés fémek mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai	51
4.3.1. Nagymértékű képlékeny deformációval alakított anyagok mikroszerkezetének általános jellemzői [S7,S8]	51
4.3.2. Mechanikai ötvözéssel előállított finomszemcsés Al(Mg) mikroszerkezete [S11]	57
4.3.3. A Mg ötvöző hatása nagymértékű képlékeny deformációval alakított tömbi Al mikroszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira [S9,S10]	62
4.3.4. A rétegződési hibaenergia hatása a nagymértékű képlékeny deformáció során kialakult mikroszerkezetre [S13-S15]	68
4.3.5. Extrém nagy deformációig alakított Cu mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai [S12]	77
4.3.6. Nagymértékű képlékeny deformációval előállított nanokristályos Cu mikroszerkezetének termikus stabilitása [S16,S17]	81
4.3.7. A könnyöksajtolás hatása a kiválások fejlődésére Al-Zn-Mg ötvözetekben [S18].	89
4.3.8. A nagymértékű képlékeny deformációval előállított ultra-finomszemcsés szerkezetű AZ91 Mg-ötvözet mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai [S19]	98

4.4. Nagy nyomáson és magas hőmérsékleten előállított ultra-finomszemcsés gyémánt és SiC mikroszerkezete [S20-S22]	106
5. A KUTATÁSI EREDMÉNYEK GYAKORLATI HASZNOSÍTÁSA	111
6. AZ EREDMÉNYEK TÉZISES ÖSSZEFOGLALÁSA	112
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	116
A DISSZERTÁCIÓHOZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE	117
IRODALOMJEGYZÉK	119

1. BEVEZETÉS

Az utóbbi évtizedekben az ultra-finomszemcsés anyagok vizsgálata az anyagtudományi kutatások egyik kiemelt fontosságú területe. Egy polikristályos anyagot akkor nevezünk ultra-finomszemcsésnek, ha szemcséinek mérete $1\ \mu\text{m}$ alatt van [1]. Ezen belül azokat az anyagokat, amelyeknél a szemcseméret $100\ \text{nm}$ alatti, nanokristályos anyagoknak nevezzük [2-5]. Az ultra-finomszemcsés anyagok iránti érdeklődés egyik alapja, hogy a nagyszemcsés (több mikron szemcseméretű) anyagokhoz képest kiemelkedően magas szilárdsággal rendelkeznek. Ugyanakkor azt is megállapították, hogy a folyáshatár változása a szemcsemérettel nem monoton, mert $10\text{-}20\ \text{nm}$ alatti szemcseméretű anyagoknál a folyáshatár elkezd csökkenni a szemcseméret csökkenésével (inverz Hall-Petch viselkedés). Ezeknél az anyagoknál a szemcsehatár nagy térfogati hányada miatt a mechanikai tulajdonságokat döntően befolyásolják a szemcsehatárban lezajló folyamatok [6]. Például a tömbi nanokristályos kerámiák nagy térfogatban törés nélkül képlékenyen alakíthatók, mert ezeknél az anyagoknál az elsődleges deformációs mechanizmus a szemcsehatárcsúszás [7-10].

Az ultra-finomszemcsés anyagok mechanikai viselkedésén túl egyéb tulajdonságaik is jelentősen eltérnek a nagyszemcsés anyagokétól. Például a szemcsehatár nagy térfogataránya miatt a diffúzió gyorsabb lesz [11]. Továbbá a szemcseméret csökkenésével a kerámiák hővezető-képessége is nagymértékben csökken. A hővezető-képesség arányos a fononok közepes szabad úthosszával [12,13]. Nagyszemcsés anyagoknál a fonon-fonon szórás által meghatározott szabad úthossz általában néhány nanométer. Nanokristályos anyagoknál a szemcsehatárok egymástól mért távolsága is ilyen nagyságrendű, ezért a szemcsehatáron történő szóródás is jelentőssé válik megváltoztatva a hővezető-képességet.

A gyakorlati felhasználás szempontjából a legjelentősebbek az ún. tömbi ultra-finomszemcsés anyagok, amelyek mérete mindhárom térbeli irányban milliméteres vagy centiméteres nagyságrendű. A tömbi ultra-finomszemcsés anyagoknak nemcsak a fizikai tulajdonságai, hanem az előállítási technológiái is jelentősen eltérnek a nagyszemcsés anyagokétól. Az előállítási módszereket két nagy csoportba sorolhatjuk. Az egyik csoportba azok az eljárások tartoznak, amelyek során alkotórészekből (pl. atomokból, nanoméretű porszemcsékből) építjük fel az ultra-finomszemcsés anyagot („bottom-up” eljárások). Ilyen módszerek például az amorf alapanyag kristályosítása [14-16], az elektrolitikus leválasztás [17,18] vagy a nanoporok szinterelése [4]. A

szinterelésnél használt kiindulási nanoporok szintetizálási módszerei ugyancsak speciálisak, ilyenek pl. a gázfázisú szintézis termikus plazmában [19-22] vagy az őrlés golyós malomban [23-25]. A nanoporok szinterelése során gyakran maradnak az anyagban pórosok, repedések, amelyek csökkentik az anyag szilárdságát. Ezért fejlesztették ki a tömbi ultra-finomszemcsés anyagok előállítási módszereinek másik csoportját, amelyek nagyszemcsés tömbi anyagból kiindulva nagymértékű képlékeny deformációjával érik el a finomszemcsés szerkezetet ("top-down" módszerek) [26-29]. Az ultra-finomszemcsés anyagok gyakorlati felhasználásához alapvető fontosságú, hogy megismerjük az előállítási körülmények és a mikroszerkezet (pl. a szemcseméret, a kristályhibák fajtája és mennyisége), valamint a mechanikai tulajdonságok közötti kapcsolatot.

Az ultra-finomszemcsés anyagok mikroszerkezetének vizsgálatában hatékonyan alkalmazható módszer a röntgen diffrakciós vonalprofil analízis [30-35]. A diffrakciós vonalak kiszélesednek a kis szemcseméret és a rácsdeformációt okozó kristályhibák (pl. diszlokációk) hatására. Az instrumentális szélesedés miatt a vonalprofilból meghatározható maximális szemcseméret 600-800 nm. Következésképpen ez a módszer éppen az ultra-finomszemcsés anyagok mikroszerkezetének vizsgálatában eredményes. A röntgen vonalprofil analízis nagy előnye, hogy roncsolásmentes vizsgálati módszer, amely nem igényel bonyolult mintaelőkészítést. A nagymértékű képlékeny alakítással előállított ultra-finomszemcsés anyagok esetén a nagy mennyiségben keletkező rácshibák miatt a röntgen vonalprofil analízis egyedülállóan jó statisztikájú eredményeket ad a rácshibák sűrűségére.

Jelen értekezésben saját eredményeimet mutatom be, amelyeket az ultra-finomszemcsés anyagok vizsgálatában értem el. Kutatási célom az anyagok előállítása, mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai közötti kapcsolat megismerése volt. Először társszerzőimmal közösen kidolgoztam egy új módszert a röntgen vonalprofilok kiértékelésére, amellyel a mikroszerkezet paraméterei (pl. a krisztallitméret és a diszlokációsűrűség) az eddigieknél megbízhatóbban határozhatók meg. Utána ezzel az eljárással megvizsgáltam, hogy a különböző anyagelőállítási módszerek milyen mechanizmussal érik el a finomszemcsés mikroszerkezet kialakulását és mi az összefüggés az előállítási körülmények és a kialakult mikroszerkezet között. Kutatási célom volt továbbá annak megismerése, hogy a mikroszerkezet jellemző paraméterei hogyan határozzák meg a mechanikai tulajdonságokat.

Az értekezés 2. fejezetében a szakirodalom alapján ismertetem az ultra-finomszemcsés anyagok néhány előállítási módszerét és bemutatom ezeknek az anyagoknak a speciális fizikai tulajdonságait. Ezután áttekintést adok a röntgen vonalprofil analízis módszeréről. A 3. fejezetben ismertetem vizsgálataim célkitűzéseit, majd a 4. fejezetben részletesen bemutatom saját kutatási eredményeimet. Először ismertetem azt az általunk kidolgozott eljárást, amellyel vizsgálataim során a diffrakciós vonalprofilból meghatároztam a krisztallitméretet és a diszlokációszerkezetet. Ezután az anyagelőállítási módszerek szerint csoportosítva bemutatom eredményeimet, amelyek gyakorlati hasznosítását ismertetem az 5. fejezetben. Végül a 6. fejezetben felsorolom a disszertáció téziseit.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Ultra-finomszemcsés anyagok előállításának módszerei

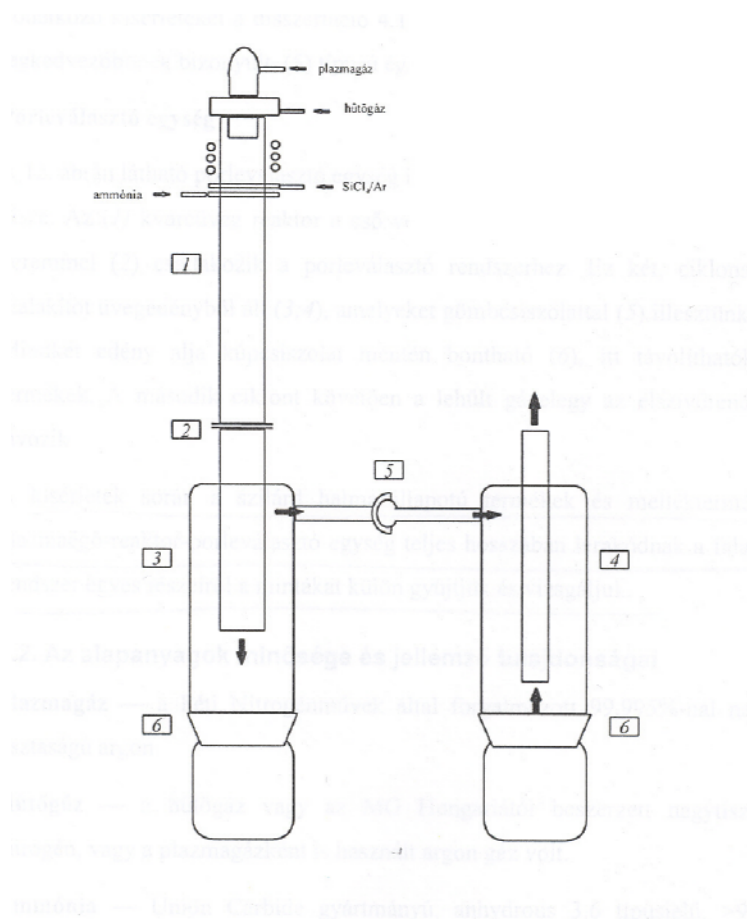
Az utóbbi években számos olyan új eljárást dolgoztak ki, amelyekkel ultra-finomszemcsés anyagok állíthatók elő. Az ultra-finomszemcsés anyagokat szintetizálhatják gőzfázisból (pl. inert gáz kondenzáció) [36-45], folyadékból (pl. nedves kémiai szintézis) [46-53], de előállíthatják szilárd anyagból is (pl. őrlés/mechanikai ötvözés) [54-63]. Az összes módszer leírása igen terjedelmes lenne, ezért a következőkben csak néhány gyakran alkalmazott eljárást mutatok be röviden.

2.1.1. Termikus plazmaszintézis

Saját kísérleti vizsgálataim során több olyan nanoszemcsés kerámiaporot is tanulmányoztam, amelyeket termikus plazmában állítottak elő. A plazma egy olyan nagy energiájú gáz, amely elektronokat, ionokat és semleges részecskéket tartalmaz [64]. Habár a plazmák elektromosan semlegesek, a szabad elektromos töltések révén olyan elektromos vezetőképességgel rendelkeznek, amely a fémekét is felülmúlja. Plazmaállapot - egyéb módszerek mellett - elektromos kisülésekkel is létrehozható [65]. Az elektromos kisülésekkel létrehozott plazmákat két csoportra oszthatjuk [66]. Az ún. meleg plazmák azzal jellemezhetők, hogy bennük a részecskehőmérséklet és az elektronhőmérséklet azonos, vagyis a plazma termodinamikai szempontból közel egyensúlyi állapotban van. A meleg plazmákat szokták termikus plazmának, illetve nagynyomású plazmának is nevezni. A plazmák másik típusa az ún. hideg plazmák, amelyeket nem-egyensúlyi vagy kisnyomású plazmáknak is neveznek. A hideg plazmában az elektronhőmérséklet jóval nagyobb, mint a részecskehőmérséklet. A következőkben csak a rádiófrekvenciás kisülések által létrehozott termikus plazmával foglalkozom, mert ezt a típust használtuk a nanoszemcsés kerámiaporok előállításánál.

A rádiófrekvenciás kisülés elvileg egy teljesítményforrás kapacitív illetve induktív kicsatolásával hozható létre és tartható fenn [65]. A rádiófrekvenciás kisülések egyik legfontosabb előnye, hogy az elektródák vagy az elektromágneses teret létrehozó tekercs közvetlenül nem érintkezik a plazmával, így azok anyaga nem szennyező. Ez lehetővé teszi olyan kémiai folyamatok megvalósítását, amelyeknél a szennyeződés elkerülése elsődleges fontosságú. Hátrányuk viszont, hogy a teljesítményforrás és a

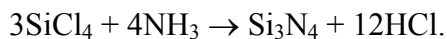
plazma közötti kicsatolás hatásfoka rosszabb, mint elektromos ívek esetén. Egy, a Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Kutatólaboratóriumában működő termikus plazmaberendezés blokksémáját mutatja a 2.1 ábra. Ezt a berendezést használtuk mi is a kutatásaink során.



2.1. ábra. Termikus plazmareaktor blokksémája. 1: a reaktor kvarccsőből készült fala, 2,5: csatlakozás, 3,4,6: a két porleválasztó ciklon.

Az utóbbi években megélénkültek a nanoszemcsés kerámiaporok termikus plazmában történő szintézisével kapcsolatos kutatások [67]. Ennek elsősorban az oka, hogy a szinterelt nanokristályos kerámiák igen érzékenyek a kiindulási por szennyezettségére. Problémát jelent azonban a plazmaszintézisnél, hogy a kémiai reakció során a nagyon inhomogén hőmérséklet-eloszlás a plazmában csak nagy nehézségekkel mérhető illetve az, hogy a reagensek tartózkodási ideje a plazmában igen rövid, így sok kémiai reakció nem éri el az egyensúlyi állapotot. Termikus plazmában a szilárd termékek főként homogén nukleációval képződnek, aminek köszönhetően a szemcseméret nagyon kicsi marad (10-50 nm). A gyors hűtés miatt gyakran jelentős a

plazmaszintézissel kapott porok amorf tartalma. A kristályosítás utóhőkezeléssel, jelentős szemcsenövekedés nélkül kivitelezhető. Az általunk is vizsgált Si₃N₄ kerámia plazmaszintézise a következő gázfázisú reakcióval megy végbe [68]:



A keletkezett por fázisösszetétele és szemcsemérete érzékeny a plazmareaktor hasznos teljesítményére, a hűtőgáz (Ar) térfogatáramának nagyságára valamint a SiCl₄ és az NH₃ betáplálási sebességére. Megállapították, hogy a Si₃N₄ kihozatal alapvetően a hasznos teljesítménytől és az NH₃ betáplálási sebességétől függ [68]. Természetesen a plazmaszintézissel csak porokat állíthatunk elő, amiket kompaktálni kell ahhoz, hogy tömör anyagot kapjunk. A tömörítés során törekedni kell olyan eljárások alkalmazására, amelyek a lehető legkisebb porozitást hagyják a végtermékben. Ezek a módszerek általában nagy nyomáson és magas hőmérsékleten szinterelik a kiindulási nanoport (pl. Hot Isostatic Pressing, HIP). A magas hőmérséklet és a viszonylag hosszú tömörítési idő (kb. néhány óra) miatt jelentős szemcsedurvulás következhet be a szinterelés során [36]. Ezért fejlesztettek ki olyan alternatív eljárásokat, amelyek alacsonyabb hőmérsékleten és rövidebb idő alatt érik el a tömör szerkezetet. Ilyen eljárások a *Spark Plasma Sintering* (SPS) [69] és a *Shock Wave Compaction* [70]. Az előbbi eljárás nagy áramimpulzus alkalmazásával csökkenti a szinterelési időt kb. 1 percre, míg az utóbbi módszer esetén az alkalmazott nagy nyomás révén a tömörítés ideje kb. 0,01 s [36].

2.1.2. Elektrokémiai leválasztás

Az elektrokémiai leválasztás során az elektrolitba merülő elektród felületén keletkeznek a nanokristályos szemcsék. Kis szemcseméret akkor jön létre, ha sok szemcse keletkezik egyszerre az elektród felületén, de ezek további növekedését meggátoljuk. Ezt elérhetjük, ha nagy áramsűrűségű, de rövid ideig tartó impulzusokat adunk az elektródára. A leválasztás sebessége és a kristályos szemcsék mérete az áramimpulzus nagyságától és idejétől illetve az impulzusok közötti szünet idejétől függ [17,18,71,72]. A nagy áramsűrűség és a rövid impulzusidő mellett az is fontos, hogy a szünetek ideje elég hosszú legyen ahhoz, hogy a katód környezetébe új anyag jusson, másrészt viszont amennyire lehet rövidnek is kell lennie, csökkentve a szemcsenövekedést. A másik lehetőség a szemcseméret növekedésének megakadályozására az elektrolit

hőmérsékletének periodikus változtatása. Alacsony hőmérsékleten ugyanis az atomok diffúziója lassabb, ami csökkenti a szemcsék növekedését.

2.1.3. Amorf anyag kristályosítása

Tömör ultra-finomszemcsés anyagok egyik legegyszerűbb előállítási módja az amorf anyag kristályosítása. Az amorf anyagokat általában gyorshűtéssel készítik. Ehhez olyan előállítási technológiák kellenek, amelyek biztosítják a kellően nagy hűtési sebességet.

Olvadékok hűtésére a megkívánt kritikus sebességtől függően különböző eljárások ismertek. A leggyakrabban alkalmazott módszer a *Melt Spinning* eljárás [13,73], amely során nagyfrekvenciás indukciós olvasztással a kívánt összetevők keverékét megolvasztják, majd vízzel hűtött rézedénybe engedik, létrehozva ezzel egy kiindulási öntecset. Az oxidálódás elkerülése érdekében mindvégig védőgázban történik az olvasztás és a hűtés. Az első lépcsőben létrehozott kiindulási anyagot kvarc csőben újraolvasztják nagyfrekvenciás lebegtetés mellett. A következő lépésben az olvadékot egy forgó rézhengerre "lövik", így ezáltal az nagy sebességgel lehülve megszilárdul. A *Melt Spinning* eljárással előállított minta általában 10-20 mikrométer vastagságú, 2-20 mm szélességű szalag.

Nagy térfogatú amorf mintákat csak olyan ötvözetekből lehet előállítani, amelyek amorfizációja viszonylag kis, néhányszor 10 K/s, hűtési sebességet kíván. Ezeknek az anyagoknak a gyártására az ún. öntőmintás módszer alkalmas. Az eljárás előnye, hogy a keletkező minta mérete minden irányban több milliméter, ami nagyban növeli az anyag felhasználhatóságát. A módszer lényege, hogy a már korábban leírt technikával homogenizált, olvasztott mintát egy hengeresen kivájt, vízzel hűtött rézhengerbe öntik, ott az olvadékot egy rézháló állítja meg. A belső furat átmérője 0.5-1 cm között változhat. Így egy henger alakú, pár mm átmérőjű és több cm hosszúságú rudat kaphatunk.

Az amorf anyag kristályosítása során metastabil vagy stabil kristályos fázisok alakulnak ki. A kristályos anyag fázisösszetétele és szemcsemérete függ a kiindulási amorf anyag kémiai összetételétől, illetve a hőkezelés körülményeitől. A hőkezelés hőmérséklete, ideje és a fűtési sebesség egyaránt befolyásolja a szemcseméret nagyságát, amely néhány nanométertől egészen több mikrométerig terjedhet [13]. A homogén nanokristályos mikroszerkezet kialakulásának feltétele, hogy a hőkezelés során a nukleációs sebesség nagy legyen, viszont a szemcsenövekedés sebessége

alacsony maradjon. A kristályosítás egyszerű és kényelmes módszer, amely alkalmas nagy mennyiségű pórusmentes nanokristályos anyag előállítására.

2.1.4. Nagymértékű képlékeny deformáció

Kristályos anyagokban a képlékeny deformáció a diszlokációsűrűség növekedését okozza. A diszlokációk rugalmas deformációs tere növeli az anyagban tárolt energiát. Nagy deformációnál, amikor a diszlokációsűrűség magas, a diszlokációszerkezet átrendeződik csökkentve a tárolt energiát. Az átrendeződés közben diszlokációfalak keletkeznek, amelyek a korábbi szemcséket kisebb szubszemcsékre és/vagy cellákra osztják fel. A tapasztalatok szerint a deformáció mértékének növekedésével egyre nagyobb a szemcsefinomodás, ezért a nagymértékű képlékeny deformáció alkalmas ultra-finomszemcsés anyag előállítására. Vannak olyan módszerek, amelyek porokra alkalmazhatók (pl. az őrlés) és vannak olyanok, amelyek tömbi anyagok esetén használatosak. Ebben a fejezetben mindkét típusú eljárást bemutatom.

2.1.4.1. Ultra-finomszemcsés porok előállítása őrléssel

Az őrlés abban különbözik az előző eljárásoktól, hogy nem az atomok összerakásával építi fel a nanoszemcséket, hanem nagyobb szemcsék felaprózásával állítja elő őket. A módszer népszerűségének alapja, hogy egyszerű, viszonylag olcsó berendezést (golyósmalom) kíván és szinte minden anyagra alkalmazható [74-79]. Az eljárás alkalmazhatóságának határt szab az, hogy a minta szennyeződhet az őrlést végző golyók és a malom anyagától, illetve a malomban lévő gázoktól. Ezen kívül sokszor gondot okoz a por pórusmentes tömörítése úgy, hogy a nanoszerkezet megmaradjon.

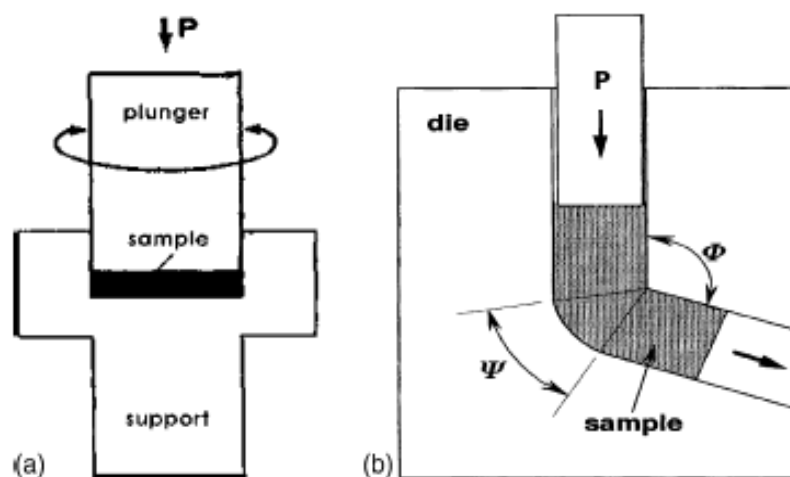
Az őrlést általában rázómalomban vagy bolygómalomban végzik. A rázómalomban egy acélhengerbe helyezik a kb. 1-10 g tömegű pormintát. A malom működés közben kb. 20 Hz frekvenciával 10-50 mm amplitúdóval rezgést végez függőleges irányban. Ennek hatására a malomban lévő, a pornál jóval nagyobb tömegű (50-1000 g) golyó(k) őrlik a mintát. A golyók általában acélból vannak, így a mintába vas szennyezés juthat az őrlés során. Az őrlés alatt sok új szabad felület keletkezik, amelynek oxidációja megakadályozható, ha védőgázban vagy vákumban végezzük az őrlést. Az őrlési idő lehet néhány perc, de akár egy hónapig is tarthat.

A bolygómalomban a portartó henger egy tengely körül kering és egy másik, az elsővel párhuzamos tengely körül forog, hasonló mozgást végezve, mint a Föld a Nap körül. Az őrlést végző golyók kisebbek, ugyanakkor a por/golyó tömegarány nagyobb, mint a rázómalomban.

A golyósmalomban történő őrlés során elérhető deformáció függ a golyók által a porszemcsékre gyakorolt erőttől. Ez utóbbit a golyók tömege és sebessége illetve a golyó/por tömegarány határozza meg. Megállapították, hogy a porszemcsékre ható erő annál nagyobb, minél nagyobb a golyók mérete, sebessége és tömegaránya a porhoz képest [80].

2.1.4.2. Tömbi anyagok nagymértékű képlékeny deformációja

Nagy térfogatú, pórusmentes ultra-finomszemcsés anyagok előállítására az egyik leghatékonyabb módszer a tömbi anyagok nagymértékű képlékeny alakítása (angolul: *Severe Plastic Deformation*, rövidítés: SPD). A nagymértékű, több száz százalékos képlékeny deformáció elérésére számos módszert dolgoztak ki. Ezek közül a két leggyakrabban alkalmazott eljárás a nagynyomású csavarás (angolul: *High Pressure Torsion*, rövidítés: HPT) és a könyöksajtolás (angolul: *Equal Channel Angular Pressing*, rövidítés: ECAP). A két eljárást sematikus módon mutatja a 2.2. ábra.



2.2. ábra. A nagynyomású csavarás (a) és a könyöksajtolás (b) sematikus képe.

A nagynyomású csavarás során a körlemez alakú, 10-20 mm átmérőjű mintát egy acélperselyben szobahőmérsékleten több GPa nyomás alatt csavarják (2.2.a. ábra).

A minta és a mintatartó közötti súrlódás hatására az anyag nyírással deformálódik [26]. A fordulatok számával a deformáció is növekszik. A deformáció a körlemez középpontjától sugárirányban kifelé haladva növekszik. Ennek ellenére a kísérletek azt mutatják, hogy 1-2 fordulat után a mikroszerkezet csak elhanyagolható mértékben inhomogén a sugár mentén.

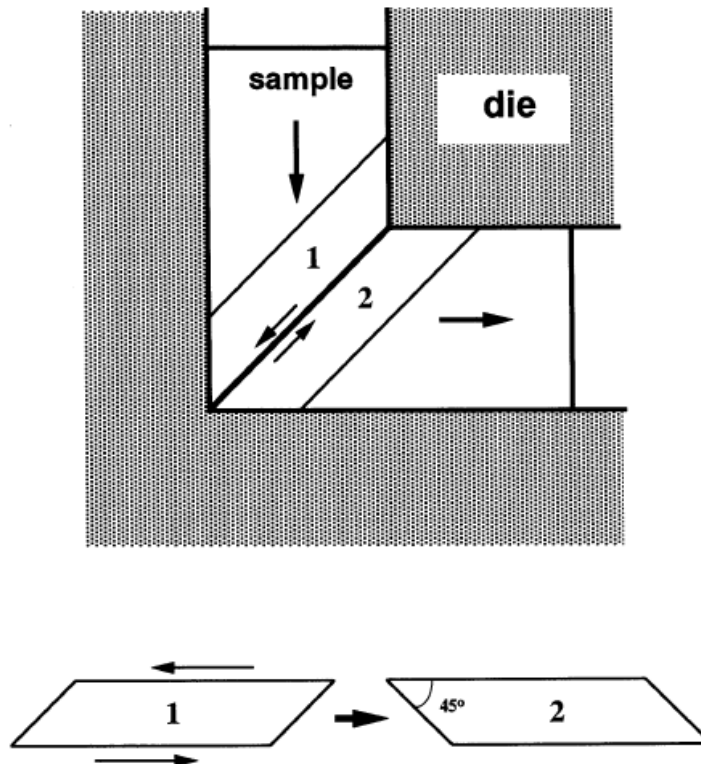
Mivel saját vizsgálataimban elsősorban a könyöksajtolást alkalmaztam az ultra-finomszemcsés mikroszerkezet előállítására, ezért erről a módszerről részletesebben írok. A könyöksajtolás során a rúd alakú mintát egy könyökcsővön nyomják át, ahol a könyök bejövő és kimenő ágai azonos keresztmetszetűek (2.2.b ábra). Mivel a minta keresztmetszete megegyezik a csövekével, ezért a deformáció megfelel a két cső metszetsíkjaiban történő tiszta nyírásnak [1,26,81]. Ezt mutatja a sematikus 2.3 ábra. Egyszeri átnyomás esetén a deformáció nagyságát a két cső hajlásszöge, Φ , és a külső csőfal lekerekítettségére jellemző Ψ szög határozza meg. Mivel a minta keresztmetszete nem változik az átnyomás során, ezért az átnyomás újra megismételhető, ami deformáció növekedését eredményezi. Az N -szer átnyomott minta deformációjának mértékét a következő összefüggés adja meg [26]:

$$\varepsilon_N = N \left\{ \frac{2 \operatorname{ctg} \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) + \psi \sin^{-1} \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right)}{\sqrt{3}} \right\}. \quad (2.1)$$

A leggyakrabban alkalmazott $\phi=90^\circ$ és $\psi=20^\circ$ esetén az egy átnyomásnál kialakuló deformáció a fenti egyenlőség alapján $\varepsilon \approx 1$. A felhasznált minták általában rúd alakúak, kör vagy négyzet keresztmetszetűek, a hosszuk 50 és 100 mm között változik és az átmérőjük (négyzet alakú keresztmetszet esetén az átlójuk) nem haladja meg a 20 mm-t. Ha a minta nehezen deformálható, akkor a műveletet magasabb hőmérsékleten végzik. Míg például a réz mintákat szobahőmérsékleten deformálják, addig a titánnál már 400°C körüli hőmérsékletet alkalmaznak.

A módszer előnye, hogy a minta keresztmetszete nem változik az átnyomás során, így a nagyobb deformáció elérése érdekében az átnyomás többször is megismételhető. Két átnyomás között a mintát elforgathatják a hossz tengelye körül, ami alapján négy fajta ECAP „utat” különböztetünk meg (2.4 ábra). Az A út során a mintát nem forgatják az egymást követő átnyomások között, a B_A és B_C utak során a mintát

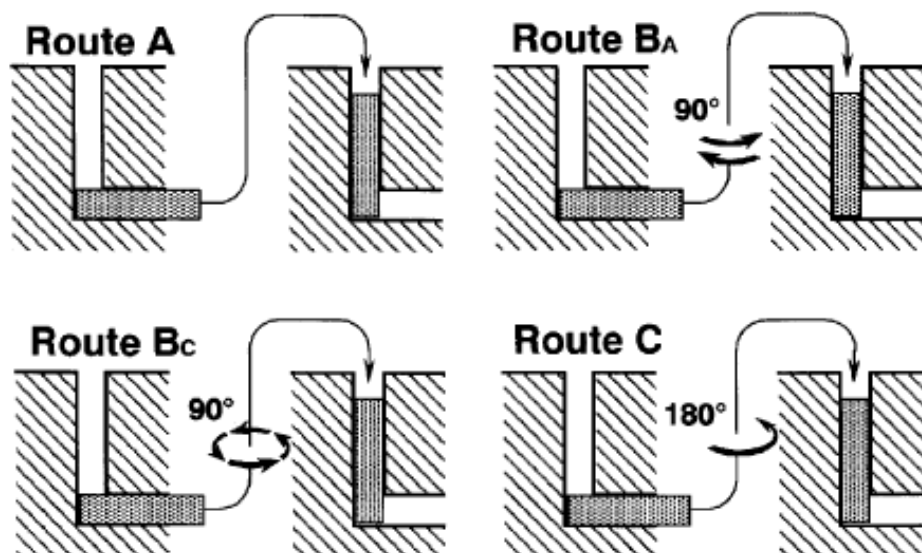
90°-kal forgatják el a hossz tengely körül az átnyomások között mindig azonos irányban (B_C) ill. váltakozva az óramutató járásával megegyezően majd ellentétesen (B_A), míg a C út során a mintát 180°-kal forgatják el [26]. A 2.5 ábra a nyírási sík irányát mutatja a mintához képest különböző könyöksajtolási utakra és átnyomási számokra. Látható, hogy míg a C úton a nyírási sík mindig ugyanolyan állású a mintához képest, addig a B_A úton minden átnyomásnál más sík mentén történik a nyírás egészen a 4. átnyomásig. Ennek ellenére a vizsgálatok azt mutatják, hogy a könyöksajtolás során kialakult mikroszerkezet és így a mechanikai tulajdonságok csak kissé függenek az alkalmazott út típusától [82]. A könyöksajtolás gyakrabban alkalmazott módszer, mint a nagynyomású csavarás, mert ipari felhasználásra alkalmas nagyméretű próbatest állítható elő vele.



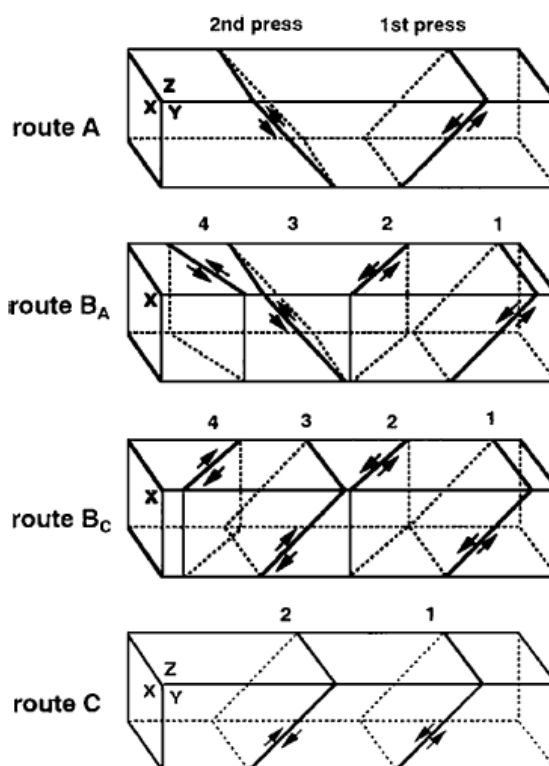
2.3. ábra. A könyöksajtolás során bekövetkező nyírás síkja. Az 1-gyel jelölt térfogatelem a nyírás következtében a 2-vel jelölt alakú lesz [1].

A nagymértékű képlékeny deformációval előállított ultra-finomszemcsés anyagokban a nagyszögű határokkal (orientációkülönbség nagyobb, mint 15°) rendelkező szemcsék mérete általában néhány száz nanométer, tehát az SPD módszerekkel nem lehet a szemcseméretet a nanokristályos tartományba levinni. Ennek

ellenére az SPD módszereknek nagy gyakorlati jelentőségük van, mert ezek a legegyszerűbben kivitelezhető eljárások, amelyekkel nagyméretű, pórus- és szennyezésmentes ultra-fínomszemcsés anyagot lehet előállítani.



2.4. ábra. Lehetséges könyöksajtolási "utak": A, B_A, B_C és C [1].



2.5. ábra. A nyírási síkok különböző "úton" könyöksajtolott mintákban. A számok az átnyomások számát jelzik [1].

2.2. Ultra-finomszemcsés anyagok fizikai tulajdonságai

Az ultra-finomszemcsés szilárd testek számos olyan tulajdonsággal rendelkeznek, amelyeket a nagyszemcsés anyagoknál nem figyeltek meg. Ezek közül elsősorban a mechanikai tulajdonságokkal foglalkozom, mert saját kutatásaim is ezzel kapcsolatosak, de bemutatok néhány speciális mágneses és termikus jellemzőt is.

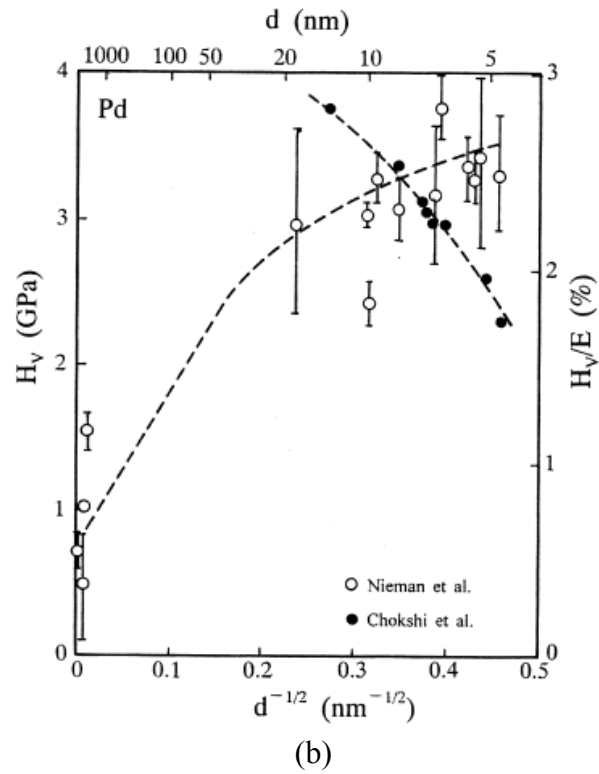
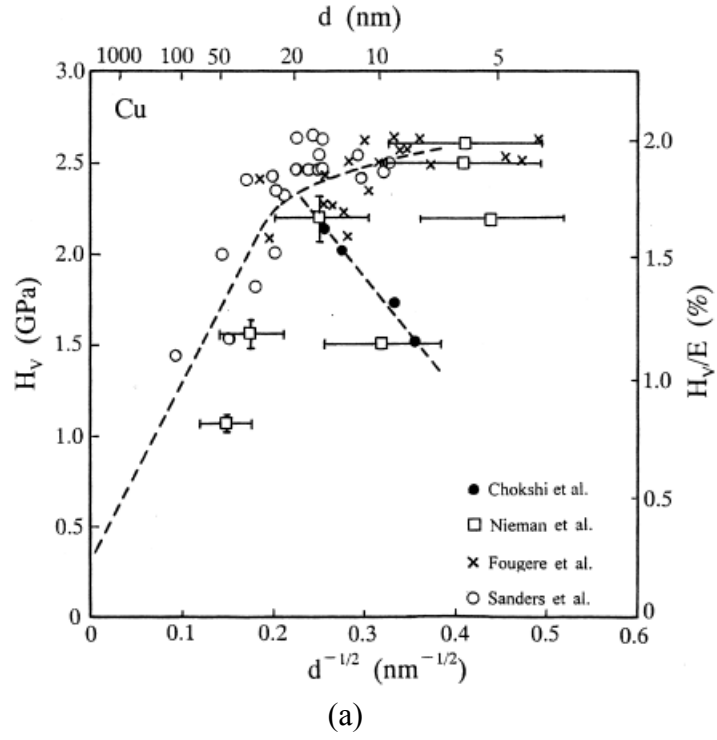
2.2.1. Mechanikai tulajdonságok

2.2.1.1. A folyáshatár függése a szemcsemérettől

A hagyományos nagyszemcsés polikristályos anyagok folyáshatára növekszik a csökkenő szemcsemérettel, amit a jól ismert Hall-Petch egyenlettel írhatunk le [83,84]:

$$\sigma_Y = \sigma_0 + k d^{1/2}, \quad (2.2)$$

ahol σ_0 az a küszöbfeszültség, amelynél az adott hőmérsékleten a diszlokációmozgás megindul, d a szemcseméret és k az anyagtól függő ún. Hall-Petch meredekség. A Hall-Petch egyenlet azt fejezi ki, hogy a deformáció alapmechanizmusa a szemcsén belüli diszlokációcsúszás és hogy a szemcsék belsejében keletkezett diszlokációk mozgását elsősorban a szemcsehatárnál feltorlódott diszlokációk akadályozzák. A kísérletek azt mutatják, hogy egy kritikus szemcseméret alatt (kb. 20 nm) a Hall-Petch egyenlet már nem érvényes és a szemcseméret csökkenésével a folyáshatár is csökken, tehát az anyag egyre puhábbá válik [85-89]. Ezt a jelenséget inverz Hall-Petch relációnak nevezik. A 2.6. ábrán a Hall-Petch összefüggésnek megfelelően a keménység látható a $d^{1/2}$ függvényében inert gázkondenzációval előállított nanokristályos Cu és Pd mintákra [90]. Az adatok különböző mintasorozatokból származnak, amelyeknél a szennyezés mértéke eltérő lehet. Ezzel indokolható az adatok közötti különbség, amely ellenére látható, hogy 20 nm alatt a Hall-Petch meredekség kis pozitív, nulla vagy negatív értékeket vesz fel a mintasorozattól függően. A jelenséget már próbálták magyarázni a szemcsehatárcsúszással, a Coble-kúszással és az anyagban lévő pórusok illetve szennyezők hatásával is. Mivel az inverz Hall-Petch relációt megfigyelték kis szemcseméretű pórusmentes elektrokémiai leválasztással előállított Ni esetén, ezért porozitással a jelenség nem indokolható [91].

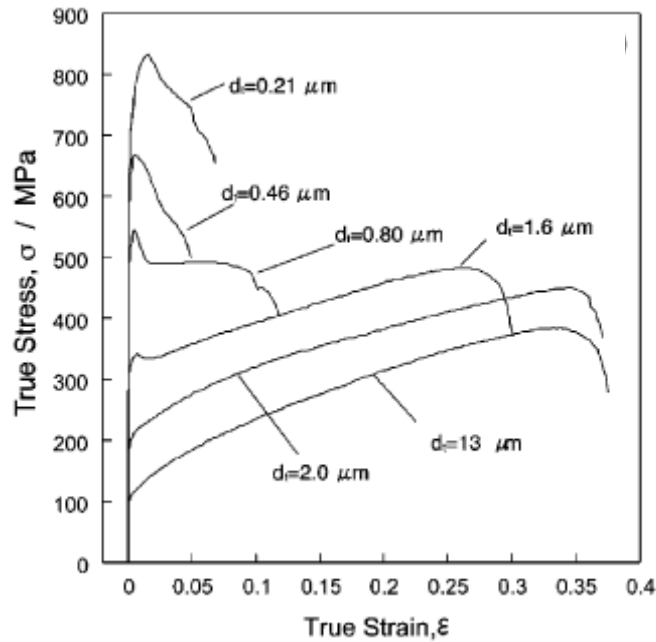


2.6. ábra. A keménység a $d^{1/2}$ függvényében inert gázkondenzációval előállított nanokristályos Cu (a) és Pd (b) mintákra [90].

Mivel a nanokristályos anyagoknál a szemcsehatárban lévő atomok száma igen magas, kézenfekvő feltételezni, hogy kis szemcseméretnél, a szemcséken belüli diszlokációmozgás helyett a szemcsehatárban zajló deformációs folyamatok (pl. szemcsehatárcsúszás, szemcsehatár elfordulás, szemcsehatár menti diffúzió) adják az alakváltozás fő mechanizmusait. Hahn és munkatársai [92,93] egy fenomenológikus modellt állítottak fel, amely a szemcsehatárt egy állandó vastagságú, összefüggő hálózatnak képzei. Az alakváltozás során a modellanyag szemcsehatárcsúszással deformálódik, míg a szemcsék merevek maradnak. A modellszámítások eredményeként a kísérletekkel jól egyező $\sigma_Y = \sigma_0 - m d^{-1/2}$ összefüggést kapták az inverz Hall-Petch jelenség leírására. Van Swygenhoven és munkatársai [94-96] molekuláris dinamikai szimulációval megmutatták, hogy Ni-ben 10 nm alatti szemcseméretnél a deformáció nem diszlokációmozgással, hanem szemcsehatárcsúszással történik. Hasonló eredményre jutottak Schiotz és munkatársai nanokristályos Cu esetén [97,98]. Kísérletek igazolták, hogy a szemcsehatárcsúszás mellett a szemcsehatármenti elfordulás is hozzájárul a nanokristályos anyagok deformációjához. A szemcsehatármenti elfordulás a szemcsehatárban elhelyezkedő diszklínáció dipólok mozgásával megy végbe [97,98].

2.2.1.2. Az alakíthatóság változása ultra-finomszemcsés anyagokban

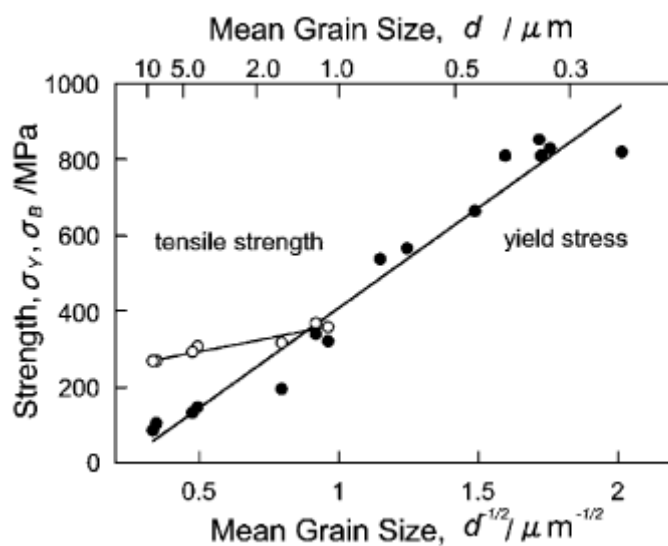
A folyáshatár mellett az ultra-finomszemcsés anyagok alakíthatósága is igen fontos tulajdonság a gyakorlati felhasználás szempontjából, hiszen minél jobban alakítható egy anyag, annál könnyebben lehet belőle bonyolult alakú alkatrészt készíteni. Az alakíthatóságot a minta nyújtása során a szakadásig elért deformációval szokták jellemezni. A 2.7 ábrán különböző átlagos szemcseméretű acél minták egytengelyű nyújtással kapott valódi feszültség (σ) – valódi deformáció (ϵ) görbéit láthatjuk [99]. A különböző szemcseméretű mintákat nagymértékű képlékeny deformációval állították elő. A homogén deformáció a feszültség maximumának megfelelő deformációig tart. Ekkor a minta elkezd befűződni, amittől kezdve az alakváltozás inhomogén. Általában a befűződés helyén gyors keresztmetszet-csökkenés indul meg, amit nagy lokális megnyúlás, majd szakadás követ.



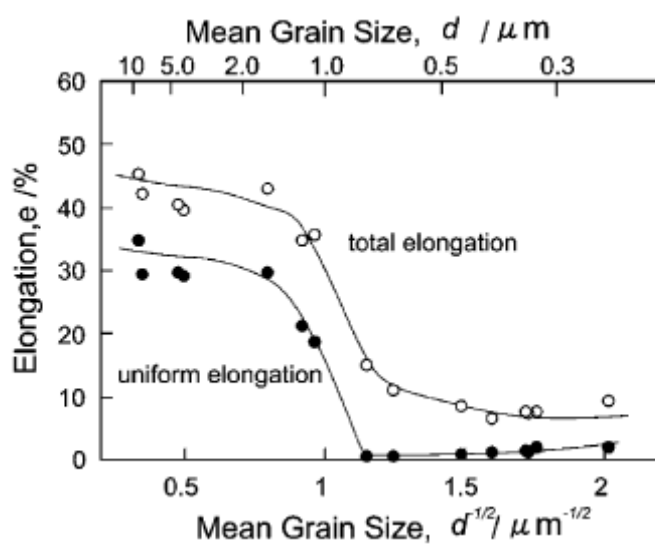
2.7. ábra. Különböző átlagos szemcseméretű acél egytengelyű nyújtással kapott valódi feszültség – valódi deformáció görbéi [99].

Az acél mintákra meghatározott folyáshatár és alakíthatóság látható a szemcseméret függvényében 2.8 ábrán. A szemcseméret csökkenésével a folyáshatár monoton növekszik, míg az alakíthatóság 1 μm alatti szemcseméretetek esetén drasztikusan lecsökken. Ha az alakváltozás nem érzékeny a deformáció sebességére, akkor az ún. Considère-kritérium alapján a befűződés annál a deformációnál kezdődik, ahol a folyásfeszültség (σ) nagyobb lesz az alakítási keményedés sebességénél ($\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$)

[100]. A 2.9 ábra mutatja a σ és a $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ változását a deformáció függvényében különböző szemcseméretű acél mintákra. Egy adott szemcseméret esetén a két görbe metszéspontjához tartozó ε értéknél kezdődik meg a befűződés. Mivel a szemcseméret csökkenésével nő a képlékeny alakításhoz szükséges feszültség (lásd Hall-Petch egyenlet), ugyanakkor az alakítási keményedés kis mértékű, ezért az ultra-finomszemcsés anyagok alakíthatósága jóval kisebb a nagyszemcsés anyagokénál.



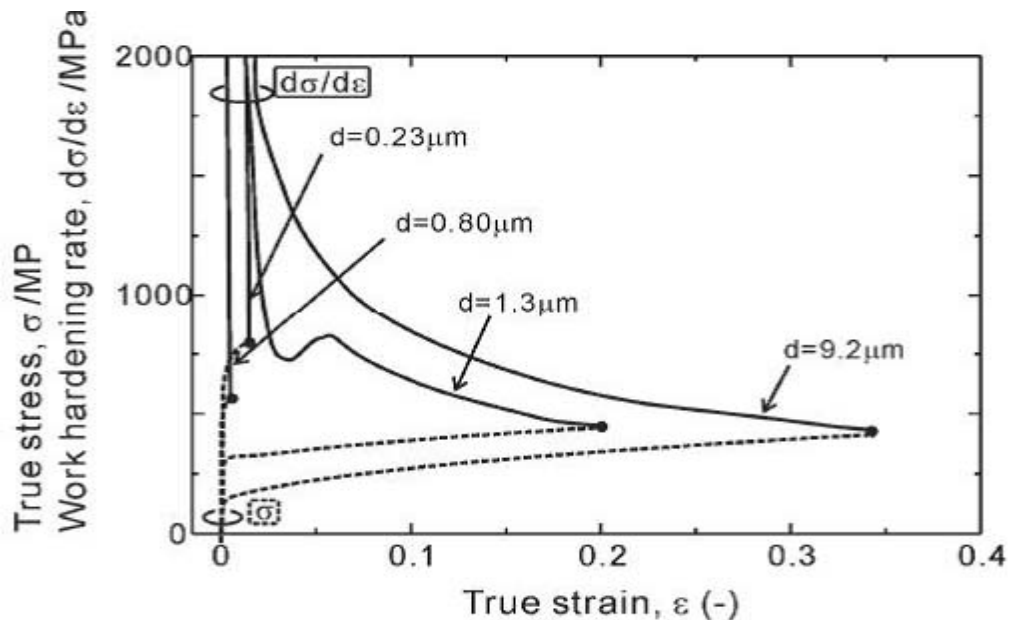
(a)



(b)

2.8. ábra. Acél mintákra meghatározott folyáshatás (a) és alakíthatóság (b) az átlagos szemcseméret függvényében [99]. Az (a) ábrán teli körökkel a folyáshatárt, míg üres körökkel a szakítószilárdságot jelölték. A (b) ábrán teli körökkel a homogén alakítás végére jellemző deformációt, míg üres körökkel a szakadásig mért deformációt jelölték.

Az alakíthatóság növelésének egyik módja, ha ultra-finomszemcsés szerkezetben nagy szemcséket hozunk létre. Ilyen bimodális szemcseszerkezetet állíthatunk elő különféle szemcseméretű porok keverékének szinterelésével [101,102]. A nagyobb szemcsék hatására a szilárdság csekély mértékű csökkenése mellett nő az alakíthatóság. Azoknál a fémeknél, ahol az alakváltozás érzékeny a deformáció sebességére, az alakíthatóság növelésének egyik módja a sebességérzékenységi paraméter ($m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\varepsilon}}$, ahol $\dot{\varepsilon}$ a deformációsebesség) növelése. Nagyobb sebességérzékenységi paraméter esetén a befűződés helyén az anyag felkeményedik, így biztosítva a további homogén deformációt.



2.9. ábra: σ és $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ görbék a deformáció függvényében különböző szemcseméretű acél mintákra.

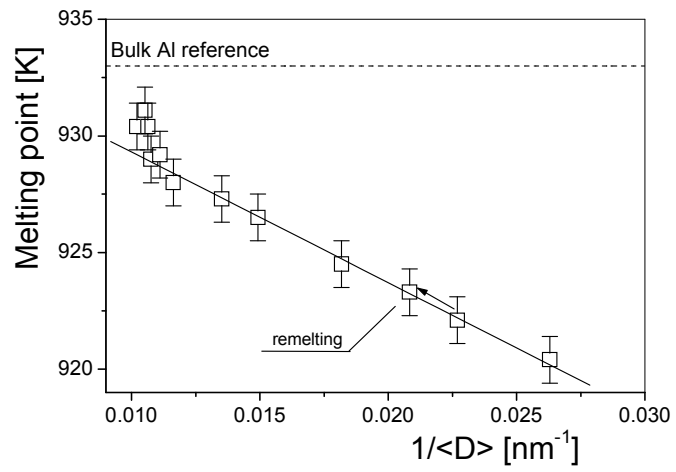
2.2.2. Mágneses tulajdonságok

A nanokristályos anyagok legismertebb speciális mágneses tulajdonsága a szuperparamágnesség. A szuperparamágnesség alatt azt értjük, hogy a kis szemcseméretű ferromágneses anyagok mágnesezettsége jóval a Curie-hőmérséklet alatt alacsony értékre csökken [103-107]. A ferromágneses anyagoknál a Curie-hőmérséklet felett a termikus energia elég nagy ahhoz, hogy az atomok mágneses momentumai

közötti csatolást felülmúlva a mágneses momentumok véletlenszerű elrendeződését eredményezze. A szuperparamágneses viselkedés 1-10 nm-es szemcseméret esetén jelentkezik. Ekkor a Curie-hőmérséklet alatt a termikus energia ugyan nem elég nagy ahhoz, hogy a szemcsén belül a szomszédos atomok momentumainak csatolását megszüntesse, de elég nagy ahhoz, hogy a szemcsék – a kis szemcseméret miatt lecsökkent – mágnesezettségének irányát megváltoztassa. A szemcsék mágnesezettségi irányának rendezetlensége a mintán belül közel nulla átlagos mágneses teret eredményez, tehát az anyag paramágnesként viselkedik. A szuperparamágneses anyag abban tér el a paramágnesestől, hogy a külső tér nem az egyes atomokat önállóan, hanem az egész szemcse mágneses momentumát igyekszik a tér irányába beállítani. A szemcseméret csökkenésével csökken a kristályanizotrópia energia, ami a szuperparamágneses viselkedés hőmérsékletének csökkenéséhez vezet.

2.2.3. Termikus tulajdonságok

A nanokristályos anyagok termikus viselkedésének kutatásában elsődleges fontosságú a termikus stabilitás és az olvadás vizsgálata. Kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a nanokristályos anyagok olvadáspontja erősen függ a szemcsemérettől [108-112]. A golyósmalomban őrlött fémporok olvadáspontja csökken a szemcseméret csökkenésével. Révész és munkatársai [112] azt vizsgálták, hogy őrlött Al esetén az olvadáspont csökkenése összefüggésbe hozható-e a malomból és a környező gázokból származó szennyezéssel vagy az csak a szemcsék nagymértékű deformációjával áll kapcsolatban. A kémiai analízis azt mutatta, hogy az Al por vas tartalma még 32 napos őrlés esetén is elhanyagolható. A 2.10 ábra mutatja, hogy az olvadáspont arányos az átlagos szemcseméret ($\langle D \rangle$) reciprokával, ami kísérletileg alátámasztja a Couchman-Jesser modellt [112]. Végtelen szemcseméretre ($1/\langle D \rangle = 0$) extrapolálva a nagyszemcsés tömbi Al olvadáspontjával jól megegyező értéket (936 K) kapunk. A nagy szemcseméretekre az egyenestől való eltérés oka valószínűleg az, hogy a szemcsék nem gömb alakúak, mint ahogy azt a modell feltételezi. A megolvasztott majd megszilárdított minta olvadáspontja alig tér el az őrlött mintáétól (2.10 ábra), mert az olvasztás nem változtatta meg jelentősen a szemcseméretet. Ezt az Al szemcséket burkoló Al_2O_3 réteg hatásának tulajdoníthatjuk.



2.10. ábra. Az olvadáspont a szemcseméret reciprokának függvényében golyós malomban őrölt Al esetén [112].

2.3. A mikroszerkezet vizsgálata röntgen vonalprofil analízissel

A röntgen diffrakciós vonalprofil analízis a mikroszerkezet meghatározásának ritkán használt, de nagyon hatékony módszere. Mind a véges szemcseméret, mind pedig a rácshibák deformációs tere vonalszélesedést okoz. A vonalprofil analízis célja, hogy a diffrakciós profilok alakjából meghatározzuk a mikroszerkezet jellemző paramétereit, pl. a szemcseméretet és annak eloszlását, valamint a rácshibák típusát és sűrűségét. A röntgen vonalprofil analízis a mikroszkópos eljárásokkal ellentétben nem direkt vizsgálati módszer, azaz közvetlenül nem látjuk a mikroszerkezetet. Következésképpen a vonalak kiértékelésénél a minta szemcse- és rácshiba-szerkezetére kvalitatív feltevéseket kell tennünk. Ilyen gyakran használt feltételezések például, hogy a szemcsék alakja gömb illetve, hogy a rácstorzulást diszlokációk okozzák [113,114]. A feltevések realitását úgy ellenőrizhetjük, hogy a kiértékelés során megvizsgáljuk hogy a mért vonalak alakja vagy azok jellegzetes paramétere (pl. a félértékszélesség) mennyire követik a mikroszerkezeti modellből számított viselkedést. A mintáról készített elektronmikroszkópos felvételekből kapott kvalitatív kép alapján a mikroszerkezetre reális feltevéseket tehetünk.

A röntgen vonalprofilok kiértékeléséből a mikroszerkezeti paraméterek értékeit kapjuk meg. Ezek az értékek statisztikailag nagyobb biztonsággal jellemzik a mikroszerkezetet, mint a mikroszkópos vizsgálatok, mert nagyságrendekkel nagyobb térfogatról adnak információt. A vonalprofil analízis másik előnye, hogy sokkal olcsóbb és egyszerűbb a minta-előkészítés, mint például a transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatoknál. A mikroszerkezet meghatározásában a legmegbízhatóbb eredményeket akkor kapjuk, ha a vonalprofil analízist és a mikroszkópos módszereket egyszerre alkalmazzuk. A két mérésből kapott kvantitatív eredmények összehasonlítása ráadásul újabb fontos információval szolgálhatnak. Érdeemes megjegyezni, hogy bizonyos vizsgálatokban az egyik módszer akkor kezd el hatékonyan működni, amikor a másik már nem ad megbízható eredményt. Például a diszlokációsűrűség meghatározásánál a TEM a 10^{10} - 10^{14} m^{-2} tartományban, míg a röntgen vonalprofil analízis 10^{13} - 10^{16} m^{-2} értékek között adja meg megbízhatóan a diszlokációsűrűséget. A következőkben röviden ismertetem a vonalprofil analízis legfontosabb módszereit.

2.3.1. A klasszikus Warren-Averbach analízis

A Warren-Averbach analízis az egyik leggyakrabban használt módszer a mikroszerkezeti paraméterek meghatározására [115-116]. A kinematikus szóráselmélet alapján az intenzitásprofil felírható, mint a szemcsemérettől és a rácsdeformációtól származó intenzitásprofilok konvolúciója. Ebből következik, hogy az intenzitásprofil Fourier-együtthatói, A , megadhatók, mint a "méret (S)" és a "deformációs (D)" profilok Fourier-együtthatóinak, A^S és A^D szorzata [117, 118]:

$$A(L) = A^S(L) A^D(L), \quad (2.3)$$

ahol L a Fourier-hosszt jelöli. Definíció szerint $L=na_3$, ahol n egész szám és $a_3 = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_2 - \sin \theta_1)}$. λ a röntgensugárzás hullámhossza, θ_1 és θ_2 pedig az a két szög, amik között mérjük a vonalprofil. A "méret" Fourier-együtthatók a következő formulával adhatók meg:

$$A^S(L) = \frac{1}{\langle t \rangle_{area}} \int_L^\infty (t-L)p(t) dt, \quad (2.4)$$

ahol $\langle t \rangle_{area}$ a felülettel súlyozott átlagos oszlophossz. Az oszlopokat úgy kapjuk, hogy gondolatban az anyag szemcséit a diffrakciós vektorral (g) párhuzamosan apró szeletekre vágjuk. A $p(t)dt$ azoknak az oszlopoknak a relatív száma, amelyek hossza t és $t+dt$ közé esik. Az oszlopméret eloszlás sűrűségfüggvénye, $p(t)$, kifejezhető a szemcseméreteloszlás sűrűségfüggvényével, $h(x)$, a következő egyenlet alapján:

$$p(t) = N \int_0^\infty f(t,x)h(x)dx, \quad (2.5)$$

ahol N egy normálási tényező és $f(t,x)dt$ azoknak az oszlopoknak a száma az x átmérőjű szemcsében, amelyek hossza t és $t+dt$ közé esik [117].

A „deformáció” Fourier-együtthatók közelítő alakja [119]:

$$A^D(g,L) = \exp(-2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle), \quad (2.6)$$

ahol g a diffrakciós vektor abszolút értéke és $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$ a diffrakciós vektor irányú deformáció négyzetének átlaga. A (2.6) egyenlet logaritmusát véve kapjuk:

$$\ln A(g,L) \cong \ln A^S(L) - 2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle \quad (2.7)$$

A “méret” és “deformáció” Fourier-együtthatók megkaphatók, ha az $\ln A$ értékeket ábrázoljuk a g^2 függvényében különböző L értékekre. Minden L értékre az adatok egyenesre illeszkednek, amelynek tengelymetszetéből az $\ln A^S$ értékei, míg a meredekségből a $2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$ határozható meg. A felülettel súlyozott átlagos oszlophosszat a normált A^S - L függvény kis L értékekhez tartozó érintője által a vízszintes tengelyből kimetszett érték adja, azaz [117,118,120]:

$$\langle t \rangle_{\text{area}} = -A^S(0) \left(\frac{dA^S}{dL} \Big|_{L=0} \right)^{-1}. \quad (2.8)$$

Gömb alakú szemcséket feltételezve a felülettel súlyozott átlagos szemcseméret, $\langle \varepsilon \rangle_{\text{area}}$ meghatározható a felülettel súlyozott átlagos oszlophossz 3/2-szereseként [121]. Az oszlophossz eloszlás, $p(L)$, is megkapható A^S második deriváltjaként [111,114]:

$$\frac{d^2 A^S(L)}{dL^2} = \frac{1}{\langle t \rangle_{\text{area}}} p(L). \quad (2.9)$$

Az A^S alatti terület integrálásával a térfogattal súlyozott átlagos oszlophossz, $\langle t \rangle_{\text{vol}}$ is meghatározható [117,120]:

$$\langle t \rangle_{\text{vol}} = \frac{2 \int_0^\infty A^S(L) dL}{A^S(0)}. \quad (2.10)$$

Gömb alakú szemcsékre a térfogattal súlyozott átlagos szemcseméret kiszámítható, mint a $\langle t \rangle_{\text{vol}}$ 4/3-szorosa [121].

A felülettel és a térfogattal súlyozott átlagos szemcseméretetek lehetőséget adnak a szemcseméreteloszlás meghatározására. Elektronmikroszkópos vizsgálatok azt mutatják, hogy számos nanokristályos anyag szemcséinek méreteloszlása jól leírható lognormál függvényvel. Az eloszlás két paramétere, a medián (m) és a variancia (σ) kiszámíthatók a felülettel és a térfogattal súlyozott átlagos szemcseméretekből [120,121]:

$$m = \left(\langle x \rangle_{\text{vol}} \right)^{-2.5} \left(\langle x_{\text{area}} \rangle \right)^{3.5}, \quad (2.11)$$

$$\sigma = \exp \left[\left(\ln \frac{\langle x \rangle_{\text{vol}}}{\langle x \rangle_{\text{area}}} \right)^{0.5} \right]. \quad (2.12)$$

2.3.2. A klasszikus Williamson-Hall módszer

Az előző fejezetben leírtakból következik, hogy izotróp szemcsealak esetén a “méret” vonalprofil alakja rendfüggetlen, míg a “deformáció” vonalprofil szélessége növekszik g növekedésével (rendfüggő). Ezt a különbséget használja ki az ún. *Williamson-Hall* ábrázolás, ahol a különböző diffrakciós indexű (hkl) vonalak integrális félértékszélességét (β) ábrázoljuk a g vektor abszolút értékének függvényében [122]. Az integrális félértékszélesség a diffrakciós profil alatti terület osztva a csúcs maximumával. β felírható, mint a konstans “méret” szélesedés és a rendfüggő “deformáció” szélesedés összege:

$$\beta = 1/d + \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} g, \quad (2.13)$$

ahol $d = \langle t \rangle_{\text{vol}}$. A mérési pontokra illesztett egyenes tengelymetszete megadja a térfogattal súlyozott átlagos szemcseméretet, míg a meredekség az átlagos deformáció négyzetet. Mivel β értéke érzékeny a háttérlevonásra, ezért gyakran β helyett a profil félértékszélességét, FWHM, ábrázolják a g függvényében. $\text{FWHM} = 2 \cos \theta (\Delta \theta) / \lambda$, ahol θ a diffrakció szöge, $\Delta \theta$ a félértékszélesség radiánban és λ a röntgensugárzás hullámhossza.

2.3.3. A diszlokációk által okozott vonalszélesedés

A rácshibák közül a ponthibák deformációs tere viszonylag rövidtávú, mert nagysága a hibától számított távolság köbének reciprokával csökken, így a hibától távolodva hamar lecseng. Ezzel szemben a diszlokációk okozta rugalmas deformáció a távolság reciprokával változik, azaz ez egy hosszú hatótávolságú tér. A reciproktér és a kristálytér reciprocitása miatt a ponthibáktól eredő szórás (Huang-szórás) a Bragg csúcs közelében nem ad lényeges járulékot, míg a diszlokációk deformációs tere által okozott szórás jól mérhető a diffrakciós csúcs szélesedésével. Ez az oka annak, hogy a vonalprofil kiértékelésénél sok esetben feltételezik, hogy a kristály rácsdeformációját csak diszlokációk okozzák [123-128]. Ebben az esetben a deformációnégyzet átlaga a következő formulával adható meg [119]:

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle = (b/2\pi)^2 \pi \rho C f^*(\eta), \quad (2.14)$$

ahol ρ és b a diszlokációk átlagos sűrűsége illetve Burgers-vektora és C az ún. diszlokáció kontraszt faktor. $f^*(\eta)$ a következőképpen adható meg:

$$\begin{aligned} f^*(\eta) = & -\ln \eta + \left(\frac{7}{4} - \ln 2\right) + \frac{512}{90\pi} \frac{1}{\eta} \\ & + \frac{2}{\pi} \left(1 - \frac{1}{4\eta^2}\right) \int_0^\eta \frac{\arcsin V}{V} dV \\ & - \frac{1}{\pi} \left(\frac{769}{180} \frac{1}{\eta} + \frac{41}{90} \eta + \frac{2}{90} \eta^3\right) \sqrt{1-\eta^2} \\ & - \frac{1}{\pi} \left(\frac{11}{12} \frac{1}{\eta^2} + \frac{7}{2} + \frac{1}{3} \eta^2\right) \arcsin \eta + \frac{1}{6} \eta^2, \quad \text{ha } \eta \leq 1, \end{aligned}$$

és

$$f^*(\eta) = \frac{512}{90\pi} \frac{1}{\eta} - \left(\frac{11}{24} + \frac{1}{4} \ln 2\eta\right) \frac{1}{\eta^2}, \quad \text{ha } \eta \geq 1, \quad (2.15)$$

ahol $\eta=0.5\exp(7/4)(L/R_e)$ és R_e a diszlokációk effektív külső levágási sugara. R_e azt mutatja meg, hogy a diszlokációk deformációs tere a magtól milyen távolságra tekinthető elhanyagolhatóan kicsinek. Ha az ellentétes Burgers vektorú diszlokációk dipólokba rendeződnek, akkor leárnyékolják egymás deformációs terét, így R_e értéke kisebb lesz. A diszlokáció szerkezet dipól-jellegének jellemzésére R_e helyett inkább a dimenziótlan $M=R_e\rho^{1/2}$ mennyiséget szokták használni, amit diszlokáció elrendeződési paraméternek neveznek. A diszlokációk minél inkább leárnyékolják egymás deformációs terét (dipólokba rendeződnek), annál kisebb lesz M értéke [125].

A C faktor kifejezi, hogy a vonalprofil szélesedés a Burgers-vektor, a diszlokáció vonalvektor és a diffrakciós vektor egymáshoz viszonyított állásától is függ. Ez azt jelenti, hogy ugyanaz a diszlokáció szerkezet a különböző indexű diffrakciós csúcsok eltérő mértékű kiszélesedését eredményezi. Ezt a jelenséget *deformációs anizotrópiának* nevezzük [129-137]. Textúramentes polikristályos anyag esetén a különböző irányú diszlokációk vonalkiszélesedésre gyakorolt hatása kiátlagolódik. Ekkor a deformáció négyzet átlag (2.14) egyenletébe az ún. átlagos kontraszt faktor, \bar{C} , kerül. Az átlagos kontraszt faktor a következő formulával adható meg köbös szerkezet esetén [134,135]:

$$\bar{C} = \bar{C}_{h00}(1-qH^2) \quad (2.16)$$

és hexagonális esetben

$$\bar{C} = \bar{C}_{hk0}(1+q_1x+q_2x^2), \quad (2.17)$$

ahol \bar{C}_{h00} és \bar{C}_{hk0} az átlagos diszlokáció kontraszt faktorok a $h00$ és a $hk0$ reflexiókra, $H^2=(h^2k^2+h^2l^2+k^2l^2)/(h^2+k^2+l^2)^2$, $x=(2/3)(l/ga)^2$, ahol a a hexagonális bázissíkbeli rácsparaméter és hkl a diffrakciós csúcs indexei. A q , illetve a q_1 és q_2 paraméterek az anyag rugalmas állandóitól és a mintában lévő diszlokációk típusától függ. A diszlokáció kontraszt faktorok és ennek következtében q , q_1 és q_2 is kiszámíthatók a kristály rugalmas állandói és a diszlokáció csúszási rendszerek ismeretében.

Érdemes megjegyezni, hogy kis L értékekre a (2.15) egyenlet első két tagja mellett a többi elhanyagolható, így $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$ egyszerűbb alakban adható meg

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle \cong (b/2\pi)^2 \pi \rho C \ln(R_e/L). \quad (2.18)$$

2.3.4. A módosított Warren-Averbach analízis

Ha a rácsdeformáció forrásának a diszlokációkat tekintjük, akkor a (2.18) képlet alapján a *klasszikus* Warren-Averbach egyenlet a következő alakúra módosul [34,35]:

$$\ln A(L) \cong \ln A^S(L) - \rho B L^2 \ln(R_e/L) \quad (g^2 \bar{C}), \quad (2.19)$$

ahol $B=\pi b^2/2$. A fenti összefüggést *módosított* Warren-Averbach egyenletnek nevezik. A szemcseméretet a klasszikus módszerhez hasonlóan határozzuk meg, csak $\ln A(L)$ -t most a $g^2 \bar{C}$ függvényében ábrázoljuk. A diszlokációsűrűséget a következő módon kapjuk. A különböző L értékek esetén az $\ln A(L)$ -re illesztett polinom $g^2 \bar{C}$ -hez tartozó együtthatójából a $\rho B L^2 \ln(R_e/L)$ meghatározható az L függvényében. Ezután ha a $\rho B \ln(R_e/L)$ -t ábrázoljuk az $\ln L$ függvényében, akkor az így kapott egyenes meredekségéből és tengelymetszetéből meghatározhatjuk ρ illetve R_e értékét.

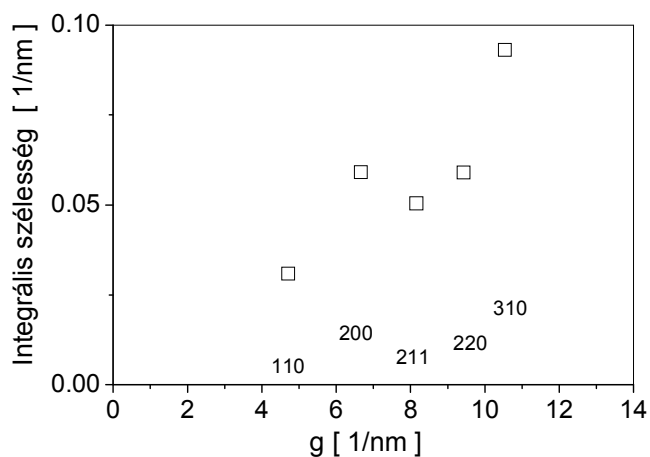
2.3.5. A módosított Williamson-Hall módszer

A diszlokációkat tartalmazó kristályok vonalprofiljainak kiértékelésénél a Warren-Averbach eljáráshoz hasonlóan, a Williamson-Hall módszernél is módosítani kell a “deformációs” tagot. Az így kapott ún. *módosított* Williamson-Hall módszer alapösszefüggése [34,35]:

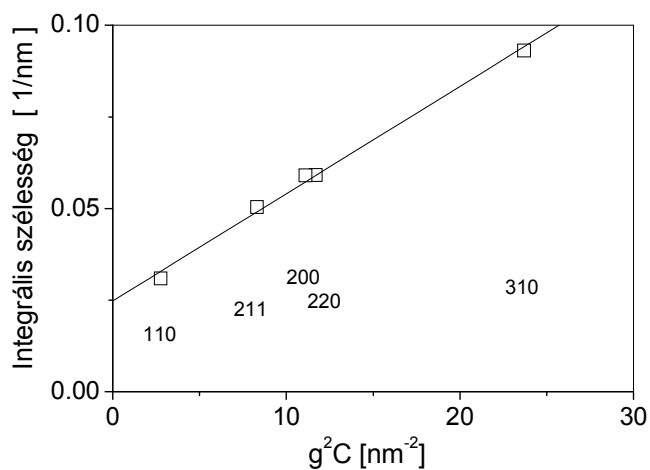
$$\beta = 1/d + \alpha (g^2 \bar{C}), \quad (2.20)$$

ahol α értéke egyaránt függ a diszlokációk sűrűségétől és az effektív külső levágási sugarától is, így ezek a *módosított* Williamson-Hall módszerből nem határozhatók meg. Ennek ellenére ez az eljárás igen hasznos a deformációs anizotrópia vizuális vizsgálatára. Példaként a 2.11 ábra egy általam vizsgált, könyöksajtolással deformált TiNi mintára mutatja a *klasszikus* és a *módosított* Williamson-Hall ábrákat. A *klasszikus* Williamson-Hall ábrán a félértékszélesség adatok nem monoton függvényei g -nek, ami a deformációs anizotrópia következménye. A *módosított* Williamson-Hall ábrán a $g^2 \bar{C}$ függvényében ábrázoltam ugyanazokat a félértékszélesség adatokat. Ehhez először

kiszámítottam az átlagos kontraszt faktorokat, \bar{C} -t, feltételezve a rendezett B2 szerkezetű TiNi-ben leggyakrabban előforduló $\langle 100 \rangle$ Burgers-vektorú diszlokációk jelenlétét. Mint látható a *módosított* Williamson-Hall ábrán a pontok egy egyenesre illeszkednek, ami azt mutatja, hogy a deformációs profilszélesedést valóban a feltételezett diszlokációk okozták. Megállapíthatjuk, hogy a *módosított* Williamson-Hall ábrázolás egy hatékony módszer annak a vizsgálatára, hogy az adott mintában milyen típusú rácshibák okozzák a deformációs szélesedést [138].



(a)



(b)

2.11. ábra. Klasszikus és módosított Williamson-Hall ábrák TiNi esetén.

2.3.6. A variancia módszer

A Wilson által kifejlesztett klasszikus eljárás alapja, hogy a diffrakciós csúcsban az intenzitás-eloszlás második és negyedik momentumából a szemcseméret meghatározható [118,139]. Groma és Borbély [32,129] továbbfejlesztették ezt módszert, amelyből a szemcseméret mellett a diszlokáció szerkezet jellemző paraméterei is megkaphatók. A j -edrendű korlátozott momentumot (variancia) a következőképpen definiáljuk:

$$V_j(s) = \frac{\int_{-s'}^{s'} s^j I(s) ds}{\int_{-\infty}^{\infty} I(s) ds}, \quad (2.21)$$

ahol $I(s)$ az intenzitás és $s=2(\sin\theta-\sin\theta_0)/\lambda$, ahol θ a diffrakció szöge, θ_0 a Bragg-szög és λ a röntgensugárzás hullámhossza. Nagy s értékekre a másodrendű korlátozott momentum a következő alakú:

$$V_2(s) = \frac{1}{\pi^2 \langle t \rangle_{area}} s - \frac{T}{4\pi^2 K^2 \langle t \rangle_{area}^2} + \frac{C \langle \rho \rangle \ln(s/s_0)}{2\pi^2}, \quad (2.22)$$

ahol $\langle t \rangle_{area}$ a diffrakciós vektor irányú oszlophosszak felülettel súlyozott átlaga, T/K^2 egy konstans, amely függ a szemcsék alakjától, azaz anizotróp szemcsealak esetén a reflexió indexeitől és s_0 egy illesztési paraméter, amelynek nincs közvetlen fizikai jelentése. $\langle \rho \rangle$ az átlagos diszlokációsűrűség, C pedig a diszlokáció kontraszt faktor. Ha V_2 -t az s függvényében ábrázoljuk, akkor $\langle t \rangle_{area}$ meghatározható a nagy s -ekre illesztett egyenes meredekségéből. Az s^2 -tel osztott negyedik momentum aszimptotikus alakja:

$$\frac{V_4(s)}{s^2} = \frac{s}{3\pi^2 \langle t \rangle_{area}} + \frac{\langle \rho \rangle C}{4\pi^2} + \frac{3 \langle \rho^2 \rangle C^2}{4\pi^2 s^2} \ln^2(s/s_1), \quad (2.23)$$

ahol s_1 szintén egy fizikailag nem értelmezett illesztési paraméter. Ha az V_4/s^2 -et ábrázoljuk az s függvényében, akkor a nagy s -ekre illesztett egyenes meredekségéből $\langle t \rangle_{area}$, míg a tengelymetszetből a diszlokációsűrűség, $\langle \rho \rangle$, meghatározható. Ha nincs

szemcseméret járuléka, akkor a V_4/s^2 függvénynek van egy jellegzetes maximuma, amiből $\langle \rho^2 \rangle$ értéke megkapható. Ebből valamint az átlagos diszlokációsűrűségből megkapható a diszlokációsűrűség fluktuációja: $\Delta\rho = (\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2)^{1/2}$. Tipikusan akkor tekinthetünk egy mérést a fenti módszerrel jól kiértékelhetőnek, ha a csúcsban a jel/zaj viszony nagyobb, mint 10^4 .

A fentiekben összefoglaltam a röntgen vonalprofilok kiértékelésének leggyakrabban alkalmazott módszereit. Ezek az eljárások viszonylag egyszerűen és gyorsan használhatók. Alkalmazásukkor érdemes tisztában lenni korlátaikkal. A profilok szélességét kiértékelő Williamson-Hall eljárásokból csak a térfogattal súlyozott átlagos szemcseméretet kapjuk meg, de sem a szemcseméreteloszlásra, sem pedig a diszlokációszerkezetre nem következtethetünk. A *módosított* Warren-Averbach módszer elméletileg jól megalapozott eljárás, amellyel mind a szemcseméreteloszlást, mind pedig a diszlokációszerkezetet sokoldalúan jellemezhetjük. Gyakorlati alkalmazásában korlátot jelent, hogy az általa használt egyenlet csak kis L értékekre érvényes. A variancia módszerrel egyszerre csak egy csúcsot lehet kiértékelni, így ezzel az eljárással a diszlokációk típusát és a szemcsealak anizotrópiáját nem lehet meghatározni.

A hagyományos módszereknél felmerült problémák kiküszöbölhetők, ha az összes mért profilra egyszerre illesztünk reális mikroszerkezeti modell alapján számolt elméleti függvényeket. Ilyen eljárások kidolgozása akkor kezdődött el, amikor a számítástechnika fejlődésének köszönhetően az illesztés viszonylag rövid időn belül kivitelezhetővé vált [140,141]. Ezek az eljárások ugyan jelentős szoftver-fejlesztést igényelnek, de cserében egyszerre megadják a szemcseméreteloszlásra, a szemcsealakra és a diszlokációszerkezetre jellemző összes paramétert. Az ultra-finomszemcsés anyagok vizsgálata céljából én is részt vettem egy ilyen módszer kifejlesztésében, amelynek részletes leírása a saját eredmények között található (4.1. fejezet).

3. AZ ELŐZMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA ÉS VIZSGÁLATAIM CÉLKITŰZÉSEI

Az előző fejezetekben röviden ismertettem az ultra-finomszemcsés anyagok előállításával és különleges fizikai tulajdonságaival kapcsolatos irodalmi eredményeket. Megállapíthatjuk, hogy az ultra-finomszemcsés anyagokat egymástól lényegesen eltérő módszerekkel állítják elő. Az ultra-finomszemcsés anyagok széles körű felhasználhatóságának egyik feltétele, hogy olyan előállítási technológiák szülessenek, amelyekkel a mikroszerkezet és ezen keresztül a fizikai tulajdonságok nagy biztonsággal tervezhetők. Következésképpen nagyon fontos megvizsgálni, hogy a különböző eljárások milyen mechanizmusok révén érik el a finomszemcsés-szerkezet kialakulását és az egyes módszerek technológiai paraméterei hogyan befolyásolják a kialakult mikroszerkezetet. Az ultra-finomszemcsés anyagok ipari felhasználása szempontjából ugyancsak elengedhetetlen a mikroszerkezet és a mechanikai tulajdonságok kapcsolatának kutatása. Az előzőekben bemutattam, hogy milyen lehetőségeket nyújt a röntgen vonalprofil analízis a mikroszerkezet meghatározásában és ismertettem a leggyakrabban használt módszereket.

Kutatási célom az volt, hogy minél jobban megismerjem azokat a folyamatokat, amelyek az ultra-finomszemcsés mikroszerkezet kialakulásához vezetnek. Továbbá az is célom volt, hogy megvizsgáljam az előállítás technológiai paramétereinek, az anyag mikroszerkezetének és mechanikai tulajdonságainak kapcsolatát. A következő fejezetben bemutatom azokat az eredményeket, amelyeket ebben a kutatási témában elértem. Először ismertetem azt az új eljárást, amelyet társszerzőimmal közösen dolgoztam ki a röntgen vonalprofilok korábbiakhoz képest megbízhatóbb kiértékelésére. Ezután bemutatom, hogy a módszer alkalmazásával milyen eredményeket értem el az ultra-finomszemcsés anyagok mikroszerkezetének kutatásában.

4. SAJÁT EREDMÉNYEK

4.1. Röntgen vonalprofil analízis teljes profil illesztéssel [S1-S4]

Mint a 2.3 fejezetben már említettem, mind a véges szemcseméret mind az inhomogén rácsdeformáció kiszélesíti a diffrakciós vonalakat. Ez teszi lehetővé, hogy a diffrakciós csúcsok alakjából a mikroszerkezet jellemző paramétereit (pl. szemcseméret, diszlokációsűrűség) meghatározzuk. A vonalprofil kiértékelésére kidolgoztunk egy új eljárást, amely azon alapszik, hogy a mért profilokra vagy azok Fourier-transzformáltjaira a mikroszerkezet modelljéből kiszámított függvényeket illesztünk [S1,S2]. A módszer neve: teljes profil illesztés (angolul: Multiple Whole Profile fitting, rövidítve: MWP). Az eljárás Fourier-transzformáltra történő illesztés esetén a következő lépésekből áll:

1. Megmérjük a Bragg-reflexiók alakját, majd levonjuk a háttérrel. A háttérlevonás magában foglalja az átlapoló csúcsok szétválasztását is. Ennek során az átlapoló csúcsokra analitikus (pl. Pearson VII) függvényeket illesztünk, majd a mért adatokból levonjuk a háttérrel és az eltávolítandó csúcsra illesztett függvényt.
2. Kiszámítjuk a mért diffrakciós profilok Fourier-transzformáltjait.
3. Elvégezzük az instrumentális korrekciót a Stokes módszerrel, ami abból áll, hogy kiszámítjuk a mért és az instrumentális Fourier-transzformáltak komplex hányadosát. Az instrumentális profilokat LaB₆ vonalprofil standard mintán mérjük meg. Egy adott vonalhoz a hozzá legközelebb eső LaB₆ csúcsot választjuk az instrumentális korrekcióhoz.
4. Az instrumentális korrekció eredményeként kapott un. fizikai Fourier-transzformáltakra egyszerre illesztjük az elméleti szemcseméret (A^S) és diszlokációs (A^D) vonalprofilok Fourier-transzformáltjainak szorzatát. Az elméleti Fourier-transzformált függvényeket a mikroszerkezet modellje alapján számítottuk ki.

A mikroszerkezeti modell a következő feltevéseken alapul:

- a) A szemcsék gömb alakúak és méreteloszlásuk lognormál sűrűségfüggvénnyel írható le:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma x} \exp \left\{ -\frac{[\ln(x/m)]^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (4.1)$$

ahol m és σ az eloszlás középértéke (mediánja) illetve varianciája.

- b) A rácsdeformációt diszlokációk okozzák.

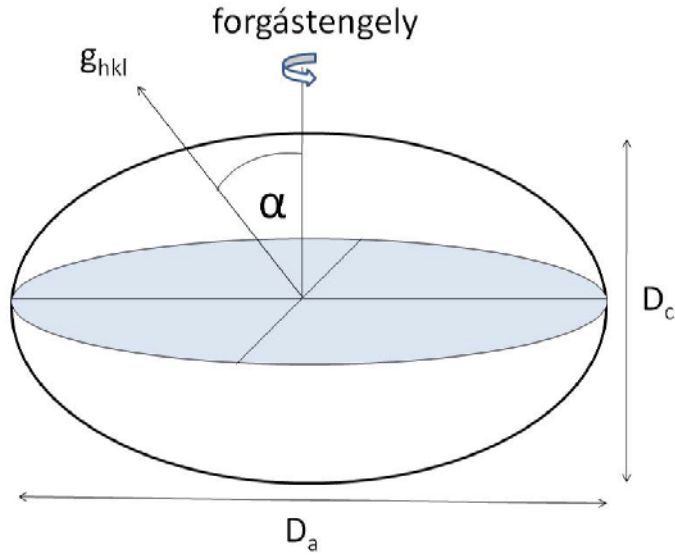
A módszer kifejlesztése során az én szerepem elsősorban az elméleti szemcseméret-profil és annak Fourier transzformáltjának kiszámítása volt. Mivel a vizsgálandó anyagok között olyan is volt, amelynek kristályszemcséi a korábbi tapasztalatok szerint jelentős alak-anizotrópiával rendelkeztek, ezért a szemcseméret-profilra vonatkozó számolást gömbös és anizotróp szemcsealakra is elvégeztem. A következőkben röviden ismertetem az elméleti méretprofil Fourier-transzformált függvény kiszámításának menetét.

Gömb alakú szemcsék okozta diffrakciós vonalszélesedés független a reflexió indexétől (hkl), míg anizotróp szemcsealak esetén a vonalprofil szélessége hkl -függő. A számítások során az anizotróp szemcséket forgásellipszoidokkal modelleztem (4.1. ábra). A szemcsealak anizotrópiáját az un. ellipticitással (ϵ) jellemezhetjük, amely a forgásellipszoid forgástengelyével párhuzamos (D_c) és az arra merőleges (D_a) átmérők hányadosa. A modellben feltételeztem, hogy ez az érték ugyanaz minden kristályszemcsére. Egy adott hkl reflexió esetén a “méret” Fourier-transzformálnak az L Fourier változónál felvett értékét úgy kaphatjuk meg, hogy gondolatban a kristályt a (hkl) síkokra merőlegesen eltoljuk L hosszal és kiszámoljuk az eredeti és az eltolts kristály metszetének térfogatát. Egy ellipszoid alakú kristályszemcse esetén a “méret” Fourier-transzformáltra (A^S) a következő összefüggést kaphatjuk:

$$A^S(L) = \begin{cases} 1 - \frac{3|L|}{2D_{hkl}} + \frac{|L|^3}{2D_{hkl}^3}, & \text{ha } |L| \leq D_{hkl} \\ 0, & \text{ha } |L| \geq D_{hkl} \end{cases} \quad (4.2)$$

ahol D_{hkl} az ellipszoid átmérője a hkl irányban. D_{hkl} kifejezhető az ellipszoid forgástengelyére merőleges átmérővel (D_a) és a forgástengely és a hkl diffrakciós vektor közötti szöggel (α):

$$D_{hkl} = \frac{D_a}{\sqrt{\sin^2 \alpha + \frac{\cos^2 \alpha}{\epsilon^2}}}, \quad (4.3)$$



4.1. ábra: Az anizotróp szemcsealakot modellező forgásellipszoid sematikus rajza.

A modellben szereplő összes szemcsére vonatkozó “méret” Fourier-transzformáltat megkapjuk, ha a metszetterfogot számításánál figyelembe vesszük, hogy a szemcseméreteloszlás a (4.1) lognormál függvénnyel írható le. Így az összes szemcsétől származó „méret” vonalprofil Fourier-transzformáltját a következő formula adja meg:

$$\begin{aligned}
 A^S(L) = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{\ln(|L|/m_{hkl})}{\sqrt{2}\sigma} - 1.5\sqrt{2}\sigma \right] - \\
 & - \frac{3}{4m_{hkl} \exp(8.125\sigma^2)} |L| \operatorname{erfc} \left[\frac{\ln(|L|/m_{hkl})}{\sqrt{2}\sigma} - \sqrt{2}\sigma \right] + \\
 & + \frac{3}{4m_{hkl}^3 \exp(10.125\sigma^2)} |L|^3 \operatorname{erfc} \left[\frac{\ln(|L|/m_{hkl})}{\sqrt{2}\sigma} \right],
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

ahol erfc a komplementer hibafüggvény:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt \tag{4.5}$$

és m_{hkl} a szemcseátmérők eloszlásának mediánja a hkl irányban, amely kifejezhető a forgástengelyre merőleges átmérők mediánjával (m_a) és a forgástengely és a hkl diffrakciós vektor közötti szöggel (α):

$$m_{hkl} = \frac{m_a}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{\varepsilon^2} - 1\right) \cos^2 \alpha}}. \quad (4.6)$$

Ha a kristálytani irányok relatív helyzete ismert a forgástengelyhez képest, akkor $\cos \alpha$ kifejezhető a reflexió hkl indexeivel és a kristályszerkezet jellemző paramétereivel. Például, hexagonális szerkezetű anyag esetén, ha a forgástengely merőleges a bazális síkra, akkor $\cos \alpha$ a következőképpen adható meg:

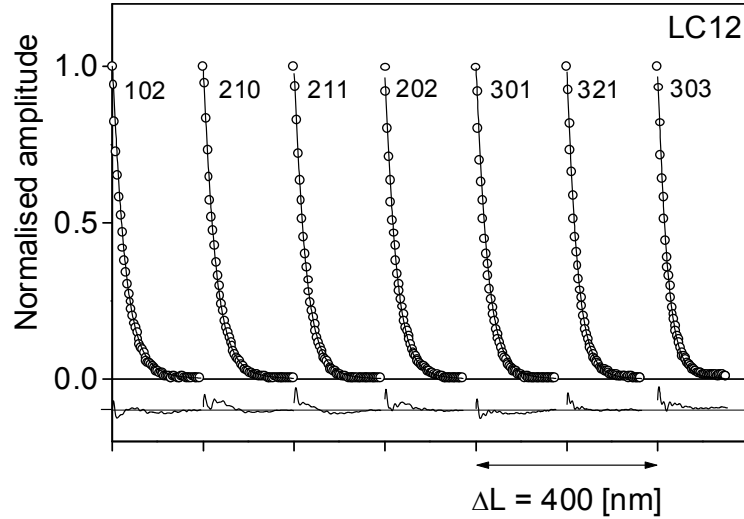
$$\cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + k^2 + hk) + 1^2}}, \quad (4.7)$$

ahol c/a a hexagonális rácsparaméterek hányadosa. Érdeemes megjegyezni, hogy a forgásellipszoid alakú szemcsére kiszámított függvény $\varepsilon=1$ behelyettesítésével megadja a gömb alakú szemcsére érvényes formulát.

A diszlokációk által okozott vonalprofil Fourier-transzformáltját a (2.14) összefüggés adja meg. A teljes profil illesztés során az összes fizikai profil Fourier-transzformáltjaira egyszerre illesztjük az $A^S A^D$ elméleti függvény-sorozatot. Egy ilyen illesztést mutat az 4.2 ábra golyósmalomban őrlött Si_3N_4 por esetén. Az illesztés eredményeként a következő mikroszerkezeti paramétereket kapjuk:

- 1) a szemcseméreteloszlás mediánja (m)
- 2) a szemcseméreteloszlás varianciája (σ),
- 3) a diszlokációsűrűség (ρ)
- 4) a diszlokáció elrendeződési paraméter (M)
- 5) a diszlokációk típusára jellemző q (q_1 és q_2) paraméter(ek).

Köbös kristály esetén öt, míg hexagonális anyagra hat független mikroszerkezeti paramétert kapunk az illesztés végén. Ha a szemcsealak anizotróp, akkor még egy paramétert, az ε ellipticitást is megkaphatjuk az illesztésből.



4.2. ábra. A mért diffrakciós profilok Fourier transzformáltjai (körök) és az MWP módszerrel illesztett elméleti függvények (folytonos vonal) az LC12 jelű szilícium-nitrid kerámiapor esetén. A mért és az illesztett görbék közötti különbség az ábra alján látható.

A szemcseméreteloszlás mediánjából és varianciájából kiszámíthatjuk a szemcseátmérők számtani közepét ($\langle x \rangle_{\text{arit}}$), valamint a felülettel ($\langle x \rangle_{\text{area}}$) vagy a térfogattal ($\langle x \rangle_{\text{vol}}$) súlyozott átlagos szemcseméretet:

$$\langle x \rangle_{\text{arit}} = m \exp(0.5 \sigma^2). \quad (4.8)$$

$$\langle x \rangle_{\text{area}} = m \exp(2.5 \sigma^2), \quad (4.9)$$

$$\langle x \rangle_{\text{vol}} = m \exp(3.5 \sigma^2). \quad (4.10)$$

Monodiszperz szemcseméret eloszlás esetén a három szemcseméret megegyezik. Minél szélesebb a szemcseméreteloszlás, a három érték annál inkább eltér egymástól. A három szemcseméret között a következő reláció áll fenn: $\langle x \rangle_{\text{arit}} < \langle x \rangle_{\text{area}} < \langle x \rangle_{\text{vol}}$, hiszen balról jobbra haladva a nagyobb szemcsék egyre nagyobb súllyal szerepelnek az átlagban.

Mint már említettem, a q (q_1 és q_2) paraméter(ek)ből az anyagban lévő diszlokációk típusára lehet következtetni. Köbös kristályszerkezetű anyag esetén a diszlokációk Burgers-vektora az adott szerkezetben a legrövidebb rácsvektor lesz. Például, fcc szerkezetre a Burgers-vektor az $1/2\langle 110 \rangle$ vektor lesz, míg bcc anyagra az

$1/2\langle 111 \rangle$ vektor lesz. Egy adott anyagnál a Burgers-vektor és a diszlokáció vonalvektora által bezárt szögtől függően a q paraméter értéke változik. A lehetséges értékek intervallumának alsó illetve felső határát a q paraméter tiszta él illetve tiszta csavar diszlokációk esetén éri el. Következésképpen köbös anyagoknál a vonalprofil analízisből meghatározott q értékéből a diszlokációk él illetve csavar jellegére lehet következtetni.

Hexagonális szerkezetű anyagokban a lehetséges tizenegy diszlokáció csúszási rendszert Burgers-vektoruk alapján három csoportba oszthatjuk: $b_1 = 1/3\langle \bar{2}110 \rangle$ ($\langle a \rangle$ típusú), $b_2 = \langle 0001 \rangle$ ($\langle c \rangle$ típusú) és $b_3 = 1/3\langle \bar{2}113 \rangle$ ($\langle c + a \rangle$ típusú). Az $\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ illetve $\langle c + a \rangle$ csoportba 4, 2 illetve 5 csúszási rendszer tartozik. Egy számítógépes program segítségével a vonalprofil analízissel mért $q_1^{(m)}$ és $q_2^{(m)}$ paraméterekből kiszámítható, hogy a diszlokációk hogyan oszlanak meg a három Burgers-vektor csoport között. Első lépésként az anyag rugalmas állandóinak ismeretében mindegyik csúszási rendszerre ki kell számolni az elméleti \bar{C}_{hk0} , q_1 és q_2 értékeket. A második lépésben a program mindegyik csoportból kiválaszt néhány csúszási rendszert. Ezután a kiválasztott csúszási rendszereket figyelembe véve, mindegyik csoportra kiszámítja az elméleti $\bar{C}_{hk0} q_1$ és a $\bar{C}_{hk0} q_2$ értékek átlagát. A három diszlokáció Burgers-vektor csoport részaránya, h_i ($i=1,2,3$), a következő egyenletrendszer megoldásaként adódik:

$$q_1^{(m)} = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^3 h_i b_i^2 \left(\overline{\bar{C}_{hk0} q_1} \right)_i, \quad (4.11)$$

$$q_2^{(m)} = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^3 h_i b_i^2 \left(\overline{\bar{C}_{hk0} q_2} \right)_i, \quad (4.12)$$

és

$$\sum_{i=1}^3 h_i = 1, \quad (4.13)$$

ahol $\left(\overline{\bar{C}_{hk0} q_1} \right)_i$ és $\left(\overline{\bar{C}_{hk0} q_2} \right)_i$ értékeket az i -edik Burgers-vektor csoportra történő

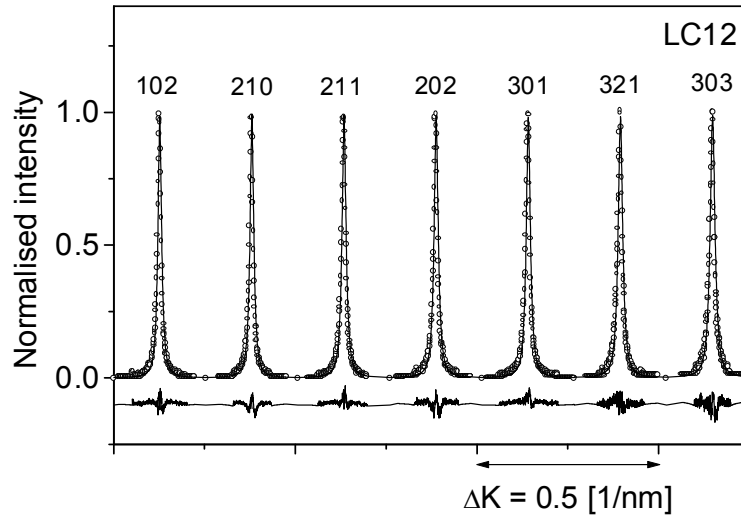
átlagolással kapjuk és $P = \sum_{i=1}^3 h_i b_i^2 \left(\overline{\bar{C}_{hk0}} \right)_i$. Ha a megoldásként kapott h_i súlyfaktorok

mindegyike pozitív, akkor a program eltárolja őket, mint lehetséges megoldásokat. A

program az összes lehetséges csúszási rendszer kombinációra megoldja a fenti egyenletrendszert (1395 lehetőség) és eltárolja a h_i értékeket, amennyiben azok pozitívak. Végso megoldásként a három Burgers-vektor típus részarányára egy-egy intervallumot kapunk.

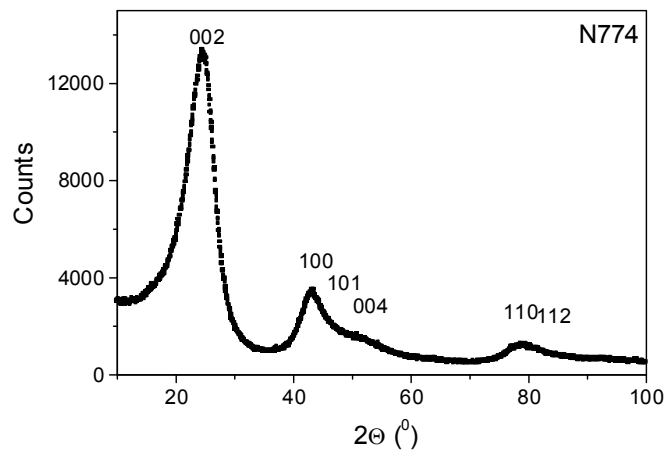
A mért intenzitás profilok közvetlenül is kiértékelhetők az MWP módszerrel. Ekkor az elméleti méret és deformációs Fourier-transzformáltak inverz Fourier-transzformációjával előálló elméleti intenzitásprofilok valamint az instrumentális profil konvolúcióját illesztjük egyszerre az összes mért intenzitás profilra. Egy ilyen illesztést mutat a 4.3 ábra az LC12 jelű Si_3N_4 kerámiapor esetén. Az illesztésből kapott eredményeket a 4.2 fejezetben ismertetem. Az intenzitás profilokra történő illesztés lassabb, mint ha a Fourier-transzformáltra illesztünk. Ennek az oka, hogy az előbbi esetben minden egyes új illesztési lépésben ki kell számolni az elméleti függvények inverz Fourier-transzformáltját. Mivel az intenzitás profil illesztésénél a vonalprofil centruma és az attól távoli "farokrész" eltérő mértékben súlyozott, mint a Fourier-transzformált illesztésénél, ezért az ezekből kapott mikroszerkezeti paraméterek is kissé eltérhetnek egymástól. Egy adott mintasorozat vizsgálatánál célszerű következetesen csak az egyik módszert használni.

Vizsgálataim során a röntgen diffrakciós vonalprofilokat speciális nagyfelbontású forgóanódos diffraktométerrel (Nonius FR591) mértem. A nyaláb keresztmetszete a minták felületén $0,2 \times 3,0 \text{ mm}^2$ volt. Ahhoz, hogy az intenzitás a viszonylag szűk nyalábméret ellenére is elég nagy legyen, a generátor teljesítménye a hagyományos diffraktométereknél megszokott érték többszöröse volt (5 kW). A mérésnél $CuK\alpha_1$ sugárzást ($\lambda=0,15406 \text{ nm}$) használtam. A nyaláb monokromatizálásához Ge egykristályt alkalmaztam. A sugárzás $K\alpha_2$ komponensét a sugárforrás és a monokromátor közé helyezett $0,16 \text{ mm}$ széles réssel szűrtem ki. A berendezésnél lehetőség van a minta-detektor távolság változtatására, maximum 1000 mm -ig. A szűk nyalábméret és a nagy minta-detektor távolsággal érhető el a profilok nagyfelbontású mérése. A szűk nyalábméret eredményeként az instrumentális szélesedés ($\Delta 2\Theta=0,006^\circ$) elhanyagolható volt a mért profilok szélességéhez ($\Delta 2\Theta=0,05\text{-}0,3^\circ$) képest, így a diffrakciós vonalak kiértékelésénél instrumentális korrekciót nem végeztem. A profilokat helyzetérzékeny detektorral (OED 50, Braun, München) mértem, amelynek egy csatornája $28 \mu\text{m}$ szélességű.

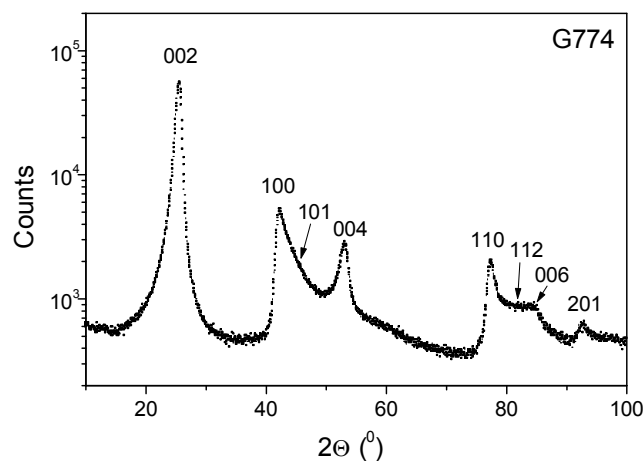


4.3. ábra. A mért diffrakciós intenzitás profilok (körök) és az MWP módszerrel illesztett elméleti függvények (folytonos vonal) az LC12 jelű szilícium-nitrid kerámiapor esetén. A mért és az illesztett görbék közötti különbség az ábra alján látható.

Megvizsgáltam az MWP módszer alkalmazhatóságát anizotróp szemcsealakkal rendelkező mintára. A kísérleteket a gumiabroncsok oldalfalában adalékként használt N774 jelű szénporon („carbon black”) végeztem el. A „carbon black”-et a gumigyártás során erősítőfázisként adalékolják a polimer alapanyagba. A kristályszemcsék átlagos méretének és méreteloszlásának vizsgálata azért fontos, mert azok jelentős hatással vannak a gumi rugalmasságára és szilárdságára [142]. Más, hasonló körülmények között előállított anyagokon végzett Raman-spektroszkópiás eredmények azt mutatták, hogy a szénporban található hexagonális szerkezetű krisztallitok alakja anizotróp [143]. Az általam alkalmazott forgásellipszoid modellben a forgástengely irányát a hexagonális c tengely irányába választottam, így a vonalprofilok illesztésénél a (4.4)-(4.7) egyenleteket használhattam. Az általam vizsgált mintákat a Texas Christian University (USA) munkatársai állították elő és vizsgálták Raman-spektroszkópiával. A kiindulási N774 jelű por szemcseszerkezete mellett megvizsgáltam az utólagos hőkezelés és nyomás hatását a szemcsealakra és szemcseméreteloszlásra. A kiindulási port 2700°C-on 20 percig hőkezelték valamint 2,5 GPa nyomáson tartották 20 percig. Az hőkezelt minta jele G774, a nyomással kezelté P774. A 4.4 ábra az N774 és G774 minták pordiffraktogramjait mutatja. A kis intenzitású csúcsok jobb láthatósága kedvéért a G774 minta intenzitása logaritmikus léptékű. Látható, hogy a hőkezelés hatására a diffrakciós csúcsok jelentősen keskenyedtek.



(a)



(b)

4.4. ábra: A N774 (a) és G774 (b) minták pordiffraktogramjai.

A 4.1. táblázatban összefoglaltam a vonalprofil analízisből kapott ellipticitást, és a szemcseméret eloszlás mediánját és varianciáját a hexagonális a irányban (forgástengelyre merőleges irány). A táblázat tartalmazza a Raman-spektroszkópiával a hexagonális a irányban meghatározott szemcseméretet (L_a). Megállapíthatjuk, hogy a röntgenes mérésekből meghatározott szemcseméret jó egyezésben van a Raman-spektroszkópiából kapottal. A hőkezelés hatására a szemcseméret növekedett, a kezdetben lapos szemcsealak ($\epsilon=0,5$) a hőkezelés hatására gömbösödött ($\epsilon=1,2$). A nyomás a szemcsék méretét és alakját nem változtatta meg lényegesen. A porszemcsék közötti feszültségből származó deformációt az MWP kiértékelés diszlokációsűrűség formájában adja meg, de amint ezt társszerzőim megmutatták, ez átszámítható a

szemcsék között ható Griffith-feszültség értékekké [S4]. Ez a feszültség a hőkezelés hatására csökken, míg nyomást alkalmazva nő (lásd 4.1 táblázat).

4.1. táblázat: A kiindulási (N774), a hőkezelt (G774) és a nyomással kezelt (P774) szénporokra kapott ellipticitás (ε), a szemcseméret eloszlás mediánja (m_a) és varianciája (σ) a hexagonális „a” irányban (forgástengelyre merőleges irány), a Raman spektroszkópiával a hexagonális „a” irányban meghatározott szemcseméretet (L_a) és a Griffith-feszültség.

minta	$\varepsilon=D_c/D_a$	L_a (nm)	m_a (nm)	σ	Griffith-feszültség [MPa]
N774	$0,5\pm0,2$	$2,3\pm0,2$	$2,7\pm0,5$	$0,31\pm0,3$	33 (5)
P774	$0,6\pm0,2$	$2,8\pm0,2$	$3,6\pm0,5$	$0,16\pm0,2$	110 (10)
G774	$1,2\pm0,2$	$11,5\pm0,5$	11 ± 1	$0,02\pm0,1$	22 (5)

A következőkben anyag-előállítási módszerek szerint csoportosítva ismertetem az ultra-finomszemcsés anyagok mikroszerkezetének vizsgálatában elért eredményeimet. Mivel az értekezés következő fejezeteiben bemutatott anyagok egyikénél sem volt olyan előzetes információ, hogy a szemcsealak anizotróp, ezért ezeknél a mintáknál gömb alakú szemcséket feltételeztem a röntgen vonalprofilok kiértékelésénél, azaz az illesztésnél $\varepsilon=1$ -re rögzítettem az ellipticitás értékét. A disszertációban a röntgen vonalprofil analízisből kapott szemcseméretet, ami a koherensen szóró tartományok méretét adja meg, krisztallitméretnek nevezem. Az átlagos krisztallitméret jellemzésére általában a (4.9) formulával megadott $\langle x \rangle_{\text{area}}$ -t használom.

4.2. Az előállítási körülmények hatása nanokristályos Si_3N_4 kerámiaporok szemcseszerkezetére [S5,S6]

A Si_3N_4 alapú kerámiák igen kedvelt szerkezeti anyagok főként a magas hőmérsékletű alkalmazások esetén. Ennek az oka, hogy a Si_3N_4 a szuperötvezetekéhez hasonló magas hajlítoszilárdsággal (kb. 900 MPa) rendelkezik szobahőmérsékleten, ugyanakkor például 1400°C-on, ahol a szuperötvezetek, mint szerkezeti anyagok már nem jöhetnek számításba, a Si_3N_4 még mindig jelentős szilárdságú (600 MPa). A Si_3N_4 kis sűrűsége miatt szobahőmérsékleten a szuperötvezetékénél kétszer nagyobb fajlagos szilárdsággal (szilárdság/sűrűség) rendelkezik és a hőmérséklet növekedésével ez a különbség tovább nő [144]. Ezen kívül alacsony hőtágulási együtthatója miatt ($3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) jó hősokkállósággal rendelkezik, valamint még igen magas hőmérsékleten is jól ellenáll az oxidációnak [144]. Kiváló magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságai miatt gázturbinákban és belsőégésű motorokban alkalmas a fém alkatrészek helyettesítésére.

A Si_3N_4 -nek két kristályos módosulata van, az $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ és a $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Mindkettő hexagonális kristályszerkezetű, de amíg az $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ esetén a rácsparaméterek aránya $c/a=0,70$ addig a $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -re ez az érték csak 0,37. 1400-1500°C felett az $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ termodinamikailag instabil és $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fázissá alakul át [144].

A tömör, polikristályos Si_3N_4 kerámiákat porkohászati úton állítják elő. A porból az erős kovalens kötés miatt csak igen magas hőmérsékleten szinterelhető tömör anyag. A szinterelés hőmérsékletének határt szab az, hogy atmoszférikus nyomáson a Si_3N_4 1900°C-on elbomlik. Ezért speciális eljárásokat kell alkalmazni. Ilyen eljárás a szilícium porból készült tömör anyag nitridálása vagy a szinterelési segédanyagok hozzáadása [144]. Az első eljárás hátránya, hogy a tömör anyagban viszonylag nagy a pórusok térfogataránya (több mint 20%). A második eljárás eredményeképpen a pórusok aránya 5% alatt marad. Ennél a módszernél általában MgO , Y_2O_3 vagy Al_2O_3 porokat adalékolnak a kiindulási Si_3N_4 porhoz. A szinterelés hőmérsékletén (kb. 1700°C) az adalékporok és a Si_3N_4 porszemcsék felületén mindig jelenlevő SiO_2 réteg eutektikus olvadékot képez. A kiindulási porban nagyobb mennyiségben jelenlevő $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, amely a szinterelés hőmérsékletén termodinamikailag instabil, beoldódik az olvadékba, majd a túltelített olvadékból a termodinamikailag stabil, rúd alakú $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ szemcsék válnak ki, és ezek alkotják a tömör anyag főfázisát. Ezt az eljárást folyadékfázisú szinterelésnek nevezik. A Si_3N_4 szemcsék közötti ún. szemcsehatár fázist

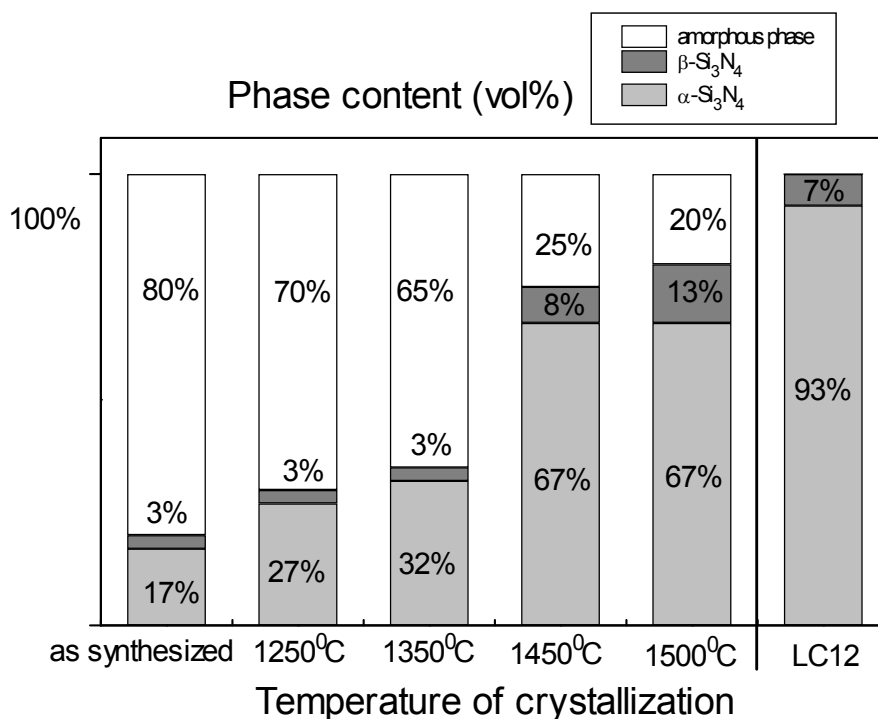
kristályos vagy amorf szilikátok alkotják. Ennek a fázisnak a térfogataránya általában 5-20%.

A szemcsehatárfázis mennyisége és kémiai összetétele jelentős hatással van a magashőmérsékleti mechanikai és oxidációs tulajdonságokra [144]. Magas hőmérsékleten ugyanis a szemcsehatárfázis viszkozitása határozza meg a kerámia szilárdságát. Alacsony hőmérsékleten elsősorban a szinterelés után az anyagban maradt pórusokból és mikrorepedésekből kiinduló és a szemcsehatárfázisban terjedő makroszkopikus repedések okozzák a minta törését. Következésképpen a mechanikai tulajdonságok szempontjából kedvező, ha a szinterelt minta kis porozitással rendelkezik, valamint ha a főfázis kisméretű, de hosszú β - Si_3N_4 szemcsékből áll és a szemcsehatárfázis mennyisége kicsi. Ez a mikroszerkezet ultra-finomszemcsés, széles szemcseméret eloszlású és nagy α - Si_3N_4 tartalmú kiindulási por szinterelésével érhető el. A fentiekből következik, hogy a kiindulási Si_3N_4 por előállítási körülményei és szemcse szerkezete közötti kapcsolat vizsgálata kiemelkedő fontosságú. A kerámiaporok előállításánál a porszemcsékben különböző kristályhibák (pl. diszlokációk) keletkezhetnek. Ezek a hibák szintén jelentős hatással lehetnek a szinterelés folyamatára, így a végtermék mikroszerkezetére, ezért ezeknek a kristályhibáknak a vizsgálata is fontos.

Kutatási célom annak a megismerése volt, hogy az előállítási technológia hogyan befolyásolja a nanokristályos Si_3N_4 kerámiaporok átlagos szemcseméretét és szemcseméreteloszlását. Az MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Kutatólaboratóriumával együttműködve termikus plazmában $SiCl_4$ és NH_3 gázfázisú reakciójával nanoszemcsés Si_3N_4 kerámiaport állítottunk elő. A gyors hűtés miatt 80 térfogatszázalék amorf fázist tartalmazó port 0,1 MPa nyomású nitrogén atmoszférában 1250, 1350, 1450 és 1500°C hőmérsékleten 2 órás hőkezeléssel kristályosítottuk. Megvizsgáltam a kristályosítási hőkezelés hatását a porok fázisösszetételére, átlagos szemcseméretére, szemcseméreteloszlására és diszlokációsűrűségére. A plazmában előállított por mikroszerkezetét összehasonlítottam egy kereskedelmi Si_3N_4 poréval, amelyet Si por nitridálásával gyártottak (a por megnevezése: LC12, gyártó: Starck Ltd.).

A kristályosítási hőkezelés során keletkezett fázisok arányát a röntgendiffrakciós csúcsok relatív intenzitásából határoztam meg. A 4.5 ábrán látható, hogy az amorf fázis mellett kristályos α - Si_3N_4 és β - Si_3N_4 fázisokat azonosítottam. Megállapíthatjuk, hogy a plazmában szintetizált, nagy térfogathányadában (80 térf.%) amorf por hőkezelésekor a

minta kristályos fázis tartalma nő a kristályosítási hőmérséklettel. 1350°C alatt α - Si_3N_4 kristályosodott ki, míg a β - Si_3N_4 tartalom nem változott. 1450 és 1500°C-os kristályosítás után a kristályos tartalom magas volt (≥ 75 térf.%) és az α - Si_3N_4 mellett β - Si_3N_4 is kikristályosodott (4.5 ábra).

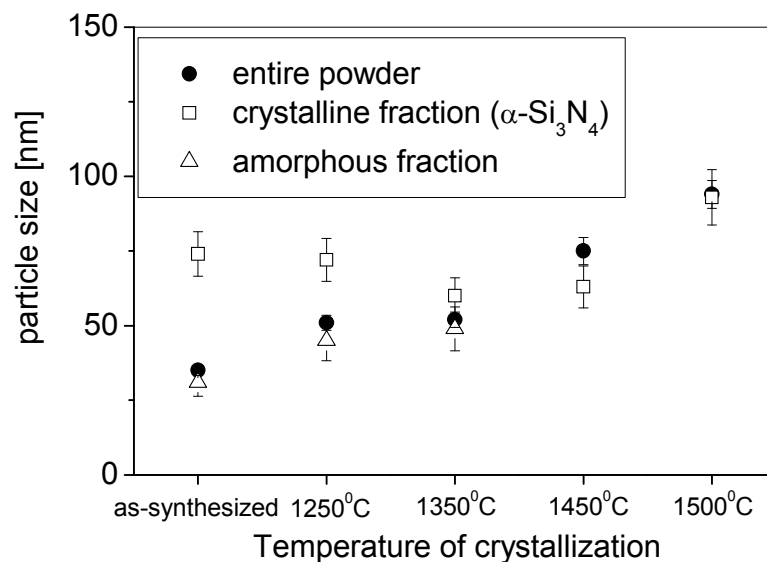


4.5. ábra. A vizsgált kerámiaporok fázisösszetétele.

A termikus plazmában szintetizált szilícium nitrid porok kristályos hányadának felülettel súlyozott átlagos szemcseméretét röntgen vonalprofil analízissel határoztam meg. A szemcseméret változását a hőkezelés hőmérsékletének függvényében a 4.6 ábra üres négyzetei mutatják. Mivel az α - Si_3N_4 mellett a minták nagyon kevés β - Si_3N_4 -ot tartalmaztak, ezért az α - Si_3N_4 -re meghatározott szemcseméretet tekintettem az egész kristályos hányadra jellemzőnek. Az amorf és kristályos fázisokat tartalmazó egész minta felülettel súlyozott átlagos szemcseméretét (t) a por fajlagos felületéből határoztuk meg a következő összefüggés segítségével [S6]:

$$t=6000/(qS), \quad (4.14)$$

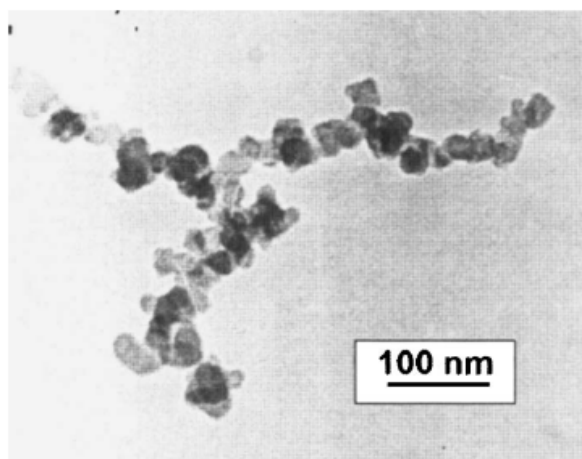
ahol t értékét nanométerben kapjuk meg, ha a q tömegsűrűséget g/cm^3 -ben és az S fajlagos felületet m^2/g -ban írjuk be a fenti összefüggésbe. A fajlagos felületet a nitrogén adszorpció izotermákból Brunauer-Emmett-Teller (BET) módszerrel mértük meg [145]. A teljes por átlagos szemcseméretének változását a hőkezelés hőmérsékletének függvényében a 4.6 ábra mutatja (körökkel jelölve). A magas kristályos hányaddal rendelkező, $1500^\circ C$ -on kristályosított minta esetén a fajlagos felületből, a (4.10) formula alapján meghatározott átlagos szemcseméret, 94 ± 3 nm, jó egyezést mutat a röntgendiffrakcióból kapott értékkel, 93 ± 6 nm. Ugyancsak jó egyezést tapasztaltam a két szemcseméret között a kereskedelmi LC12 minta esetén is. Ennél a mintánál az átlagos szemcseméretre röntgendiffrakcióból 62 ± 6 nm, míg a fajlagos felület méréséből 71 ± 3 nm adódott.



4.6. ábra. Az egész minta, valamint a kristályos és az amorf hányadok átlagos szemcsemérete a hőkezelés hőmérsékletének függvényében a termikus plazmában előállított por esetén.

A két legnagyobb kristályos hányaddal rendelkező mintáról (az $1500^\circ C$ -on kristályosított és az LC12 jelű kereskedelmi porról) transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) felvételeket készítettünk, s 300-300 szemcse átmérőjét megmérve meghatároztuk a szemcseméreteloszlást, amit összevetettem a röntgendiffrakciós eredményekkel. A 4.7 ábrán az $1500^\circ C$ -on kristályosított porról

készült TEM kép látható. A röntgendiffrakciós és a TEM vizsgálatok eredményeképpen kapott szemcseméreteloszlások összehasonlítása látható a 4.8 ábrán az 1500°C-on kristályosított és az LC12 jelű porok esetén. A magas kristályos hányaddal rendelkező mintáknál a röntgendiffrakcióból adódó szemcseméreteloszlás viszonylag jól egyezik a TEM felvételekből meghatározottal. A két módszerrel kapott eloszlás közötti különbség azzal indokolható, hogy amíg az elektronmikroszkópos képeken 300 szemcse átmérőjét határoztuk meg, addig a röntgendiffrakcióval legalább három nagyságrenddel több szemcsét vizsgáltam. Mindenesetre a nagy kristályos hányaddal rendelkező mintákra a fajlagos felület méréséből, a TEM képek elemzéséből és a röntgendiffrakciós mérésekből kapott szemcseméret értékek egyezése azt mutatja, hogy a Si_3N_4 kerámia szemcsék egykristályok, azaz nem tartalmaznak eltérő orientációjú szubszemcséket.

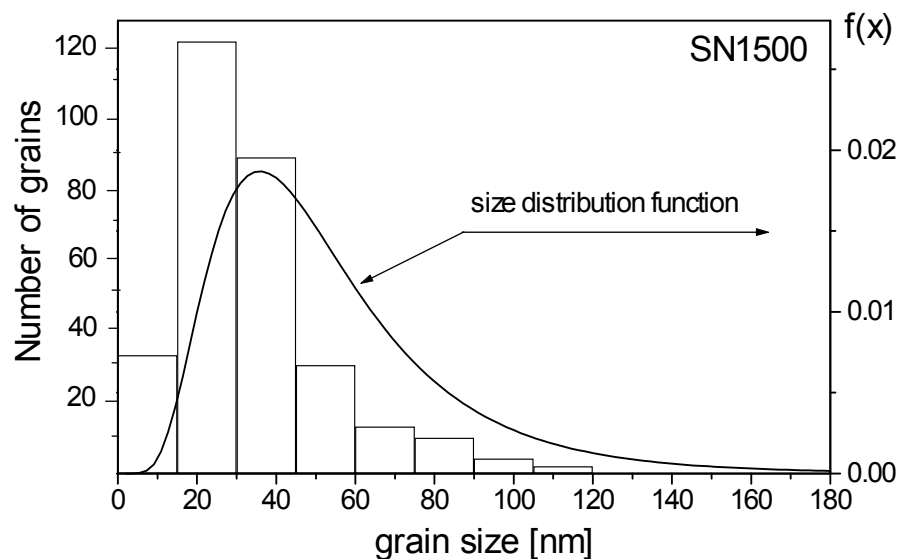


4.7. ábra. Az 1500 °C-on kristályosított porról készült TEM kép. Mohai Ilona szíves engedélyével.

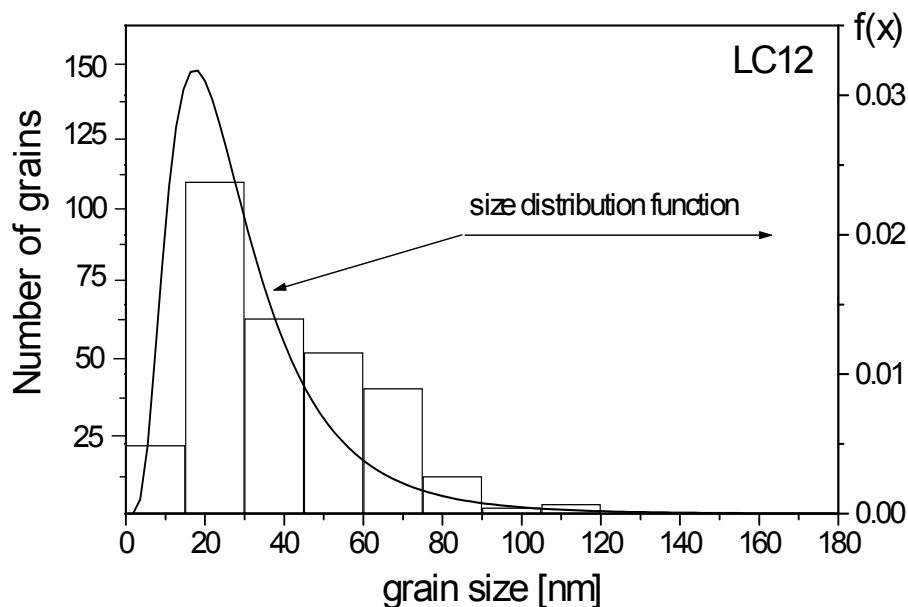
Az amorf hányadot is tartalmazó porok esetén, a teljes port (t) és csak a kristályos hányadot jellemző ($\langle x \rangle_{area}$) szemcseméretetek segítségével meghatároztam az amorf szemcsék felülettel súlyozott átlagos méretét ($\langle x \rangle_{area}^a$) a következő formula alapján [S6]:

$$\langle x \rangle_{area}^a = \frac{V_a}{V_c} \cdot \frac{1}{\left[\frac{1}{t} \left(1 + \frac{V_a}{V_c} \right) - \frac{1}{\langle x \rangle_{area}} \right]}, \quad (4.15)$$

ahol V_a/V_c az amorf és a kristályos hányadok térfogataránya. Megvizsgálva a fenti összefüggést látható, hogy azokra a mintákra, ahol az amorf hányad kicsi, nagyon bizonytalan az amorf szemcsék méretének meghatározása. Ezért csak a nagy amorf hányaddal rendelkező mintákra számítottam ki az amorf szemcseméretet, amit a 4.6 ábrán az üres háromszögek jelölnek.



(a)

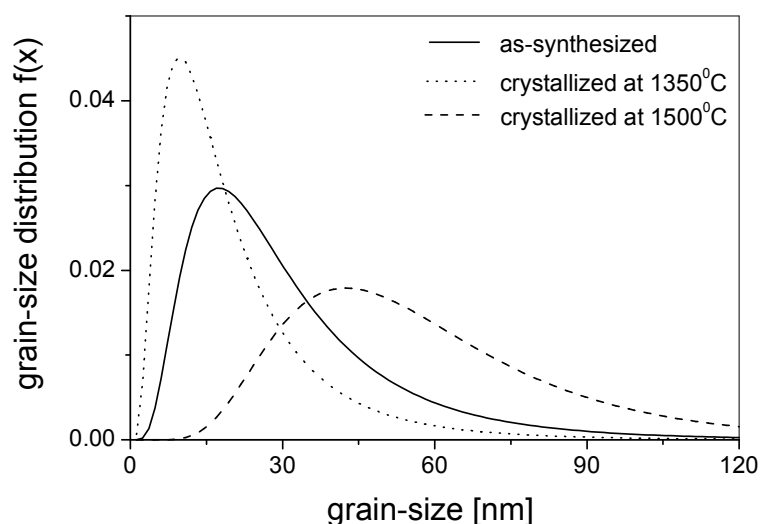


(b)

4.8. ábra. Az 1500 °C-on kristályosított por (a) és az LC12 jelű minta (b) szemcseméreteloszlása. A folytonos vonal a diffrakciós profilanalízis, míg az oszlopdiagram a TEM mérések eredményeit mutatja.

A 4.6. ábrából megállapíthatjuk, hogy a plazmában előállított por amorf szemcséinek átlagos mérete kisebb, mint a kristályos fázisé és az amorf fázis szemcsemérete nő a hőkezelések során. A kristályos hányad átlagos szemcsemérete 1450°C-ig kis mértékben csökken a kisebb méretű amorf szemcsék kikristályosodása miatt, míg 1500°C-on jelentősen megnő a hőkezelés hatására. Ezt mutatja a 4.9 ábra is ahol a szemcseméret eloszlássűrűség függvényeket ábrázoltam a kiindulási, az 1350°C-on és az 1500°C-on hőkezelt mintákra.

Az általam vizsgált kerámiamintákban a diszlokációsűrűség $(2-12) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ volt. Ebből a diszlokációk átlagos távolságára $\frac{1}{\sqrt{\rho}} = 30-70 \text{ nm}$ adódik, ami azt jelenti, hogy egy szemcsében átlagosan csupán 1-2 diszlokáció van.



4.9. ábra. A kristályos hányad szemcseméreteloszlása a hőkezeletlen, az 1350 °C-on és az 1500 °C-on kristályosított minták esetén.

4.3. Nagymértékű képlékeny deformációval előállított ultra-finomszemcsés fémek mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai

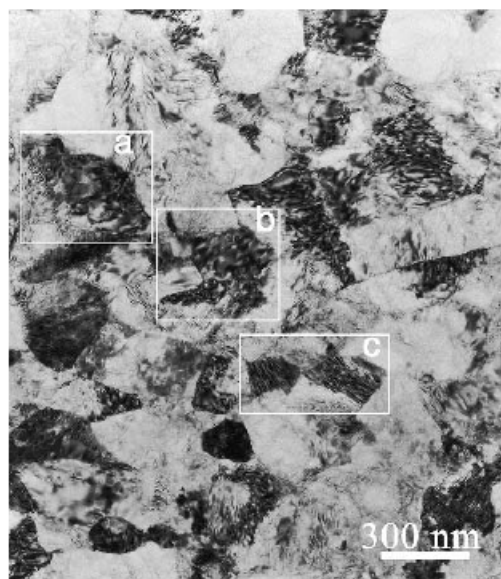
4.3.1. Nagymértékű képlékeny deformációval alakított anyagok mikroszerkezetének általános jellemzői [S7,S8]

Először a nagymértékű képlékeny alakítással előállított ultra-finomszemcsés fémek általános jellemzőit ismertetem, amelyek minden általam vizsgált anyagra érvényesek. Ezeket az alapvető tulajdonságokat egy könyöksajtolással előállított ultra-finomszemcsés Ti mintán kapott eredményeken keresztül mutatom be.

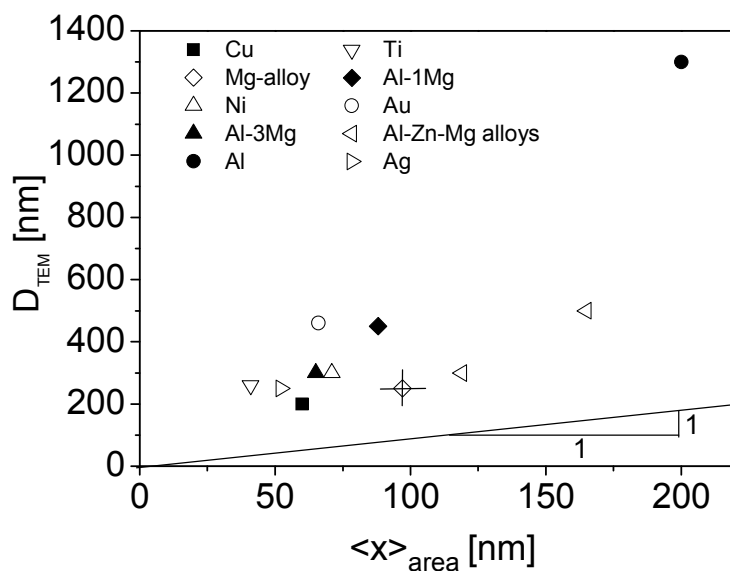
Egy kereskedelmi tisztaságú 10 μm szemcseméretű Ti mintát deformáltunk könyöksajtolással 8 átnyomásig. A könyöksajtolást a B_c út alkalmazásával 400-450°C hőmérsékleten végeztük. A magas hőmérsékletre azért volt szükség, mert ilyen nagy alakváltozást a Ti törés nélkül nem viselt volna el alacsonyabb hőmérsékleten. A könyöksajtolat mintát szobahőmérsékleten hengereltük $\varepsilon=0,73$ deformációig. Az alakítás utáni mikroszerkezetet röntgen vonalprofil analízissel és TEM-mel vizsgáltuk. A TEM képeket a Los Alamos National Laboratory-ban (USA) készítették. A 4.10 ábrán a nagymértékű képlékeny deformációval előállított Ti mikroszerkezetéről készült TEM képet láthatjuk. Hughes és Hansen [146] nyomán szemcséknek azokat a térfogatrészeket nevezem, amelyek a szomszédos tartományoktól nagyszögű szemcsehatárokkal (orientáció különbség nagyobb, mint 15°) vannak elválasztva. A szemcséken belüli közepes-szögű (orientáció különbség $3-15^\circ$) határokkal elválasztott térfogatrészeket szubszemcséknek nevezem. A cellák olyan tartományok, amelyek nagy diszlokációsűrűségű, kis orientáció különbségű falak határolnak. A szubszemcsék és cellák belsejében a diszlokációsűrűség nagyságrendekkel kisebb, mint az őket körülvevő határookban.

A 4.10 ábrán a keretekkel egy-egy szemcsét jelöltünk meg. Az átlagos szemcseméret 265 nm-nek adódott. A titán röntgen vonalprofil analízisből kapott átlagos krisztallitmérete 39 ± 4 nm, ami jóval kisebb, mint a TEM-ből meghatározott szemcseméret. Ez a megfigyelés érvényes az összes általam vizsgált, nagymértékű képlékeny deformációval előállított anyagra. A 4.11 ábrán könyöksajtolással deformált fémek röntgen vonalprofil analízissel kapott krisztallimérete és TEM-mel meghatározott szemcsemérete közötti kapcsolat látható. Az ábrán látható vonal a kétfajta méret közötti

egyezésnek megfelelő 1 meredkeségű egyenes. Megállapíthatjuk, hogy a különböző anyagokra TEM-mel kapott szemcseméret 2-6-szor nagyobb a kristalliméretnél.

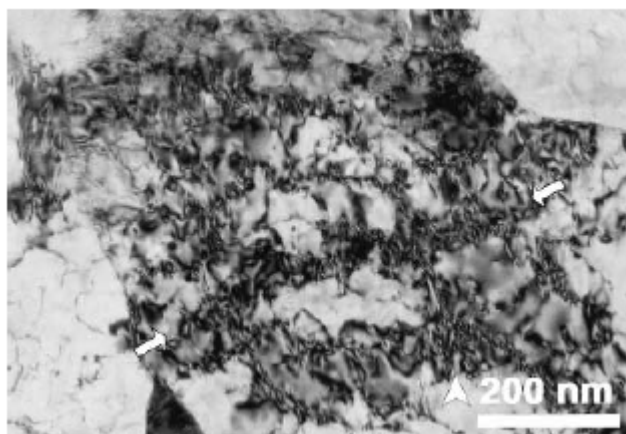


4.10. ábra. A könyöksajtolással deformált Ti mintáról készült TEM kép. Y.T. Zhu szíves hozzájárulásával.



4.11. ábra: A TEM-ből kapott szemcseméret (D_{TEM}) a röntgenvonálfelbontásból meghatározott kristalliméret ($\langle x \rangle_{\text{area}}$) függvényében. A rombusz alakú szimbólumnál látható két vonal az adatok bizonytalanságát jelzi. Az ábrán látható 1 meredkeségű egyenes megfelel a kétfajta méret közötti egyezésnek.

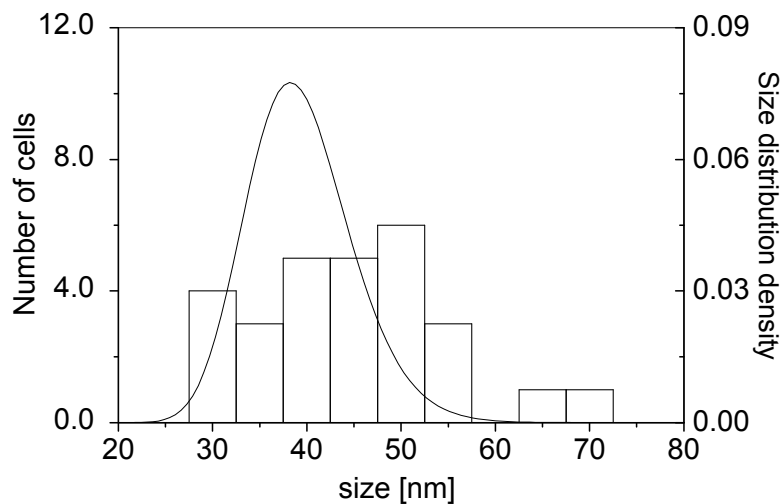
A 4.12 ábra TEM képe a könyöksajtolással deformált Ti egy szemcséjét mutatja nagyobb nagyításban. A szemcsén belüli világos kontrasztú tartományok celláknak/szubszemcsék felelnek meg, amelyeket sötét kontraszttal látható nagy diszlokáció sűrűségű falak vesznek körül. A 4.13 ábra a TEM képekből meghatározott cellaméret eloszlását mutatja (oszlopok). Ugyanezen az ábrán folytonos vonallal jelöltük a vonalprofil analízisből adódó krisztallitméret eloszlást. Az elektronmikroszkóppal meghatározott átlagos cellaméret (45 nm) jól egyezik a röntgen vonalprofil analízisből kapott 39 nm-rel. Más nagymértékű képlékeny alakítással előállított anyagra (pl. Cu [S1]) is megfigyeltem, hogy a szubszemcsék mérete jól korrelál a cellák illetve szubszemcsék méretével. A cellákat és szubszemcséket körülvevő falakban a diszlokációsűrűség az átlagos értéknél akár több nagyságrenddel is nagyobb lehet. A 4.12 ábrán a nyilak egy ilyen diszlokációfalat mutatnak.



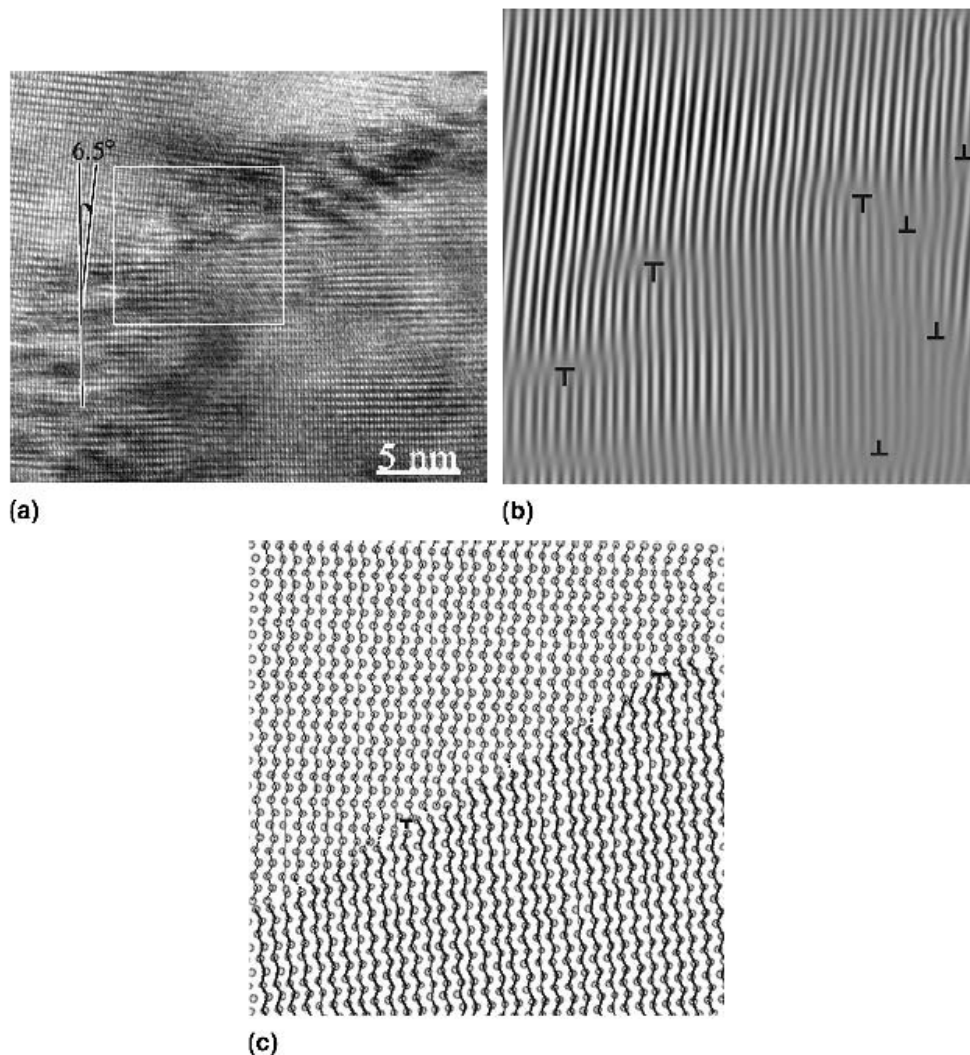
4.12. ábra. Egy Ti szemcséről készült TEM kép. A nyilak egy diszlokációkból álló falat mutatnak. Y.T. Zhu szíves hozzájárulásával.

A röntgendiffrakcióból kapott átlagos diszlokációsűrűség: $3,0 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$. A 4.14a ábra nagyfelbontású elektronmikroszkópos képén egy $6,5^\circ$ -os kisszőgű szemcsehatár látható a Ti-ban. Ennek egy részletét mutatja a 4.14b ábra, ahol a diszlokációsűrűség lokálisan eléri a 10^{17} m^{-2} értéket. Az ilyen szemcsehatárok két oldalán lévő cellákat/szubszemcséket az orientációkülönbség miatt a röntgendiffrakció külön krisztallitoknak érzékeli. Ezzel szemben az elektronmikroszkóppal általában a

nagyszögű határokkal körülvett szemcsék méretét határozzuk meg, ami így jóval nagyobb a röntgenvonálművelésből kapott kristallitméretnél. A diszlokációkat tartalmazó kisszögű határok kialakulásának oka, hogy a nagymértékű képlékeny deformáció során keletkező diszlokációk az alakítás növekedésével falakba rendeződnek, ezzel csökkentve a diszlokáció-rendszerben tárolt energiát. Társszerzőim kimutatták, hogy vannak olyan diszlokáció dipolfalak is, amelyek ugyan nem okoznak orientáció különbséget a fal által elválasztott két tartomány között, mégis megszűnik a koherencia a két térfogatrészből szóródott röntgensugarak között, tehát azt a röntgen vonalprofil analízis külön kristallitoknak érzékeli [147]. Érdekes megjegyezni, hogy a 4.14b ábrán látható szerkezet modelljéből kiderült (lásd 4.14c ábra), hogy a két szomszédos cella közötti $6,5^\circ$ -os orientáció-különbség biztosításához a 4.14c ábrán bejelölt két diszlokáció is elég. Ezeket geometriailag szükséges diszlokációknak nevezik. A többi öt diszlokáció a határon fennakadt ún. extrinszik diszlokáció, amelyek nem szükségesek az orientáció-különbség fenntartásához, de tovább növelik a szemcsehatárban tárolt energiát. Az extrinszik diszlokációkat tartalmazó határokat nem-egyensúlyi határoknak nevezik [S7].

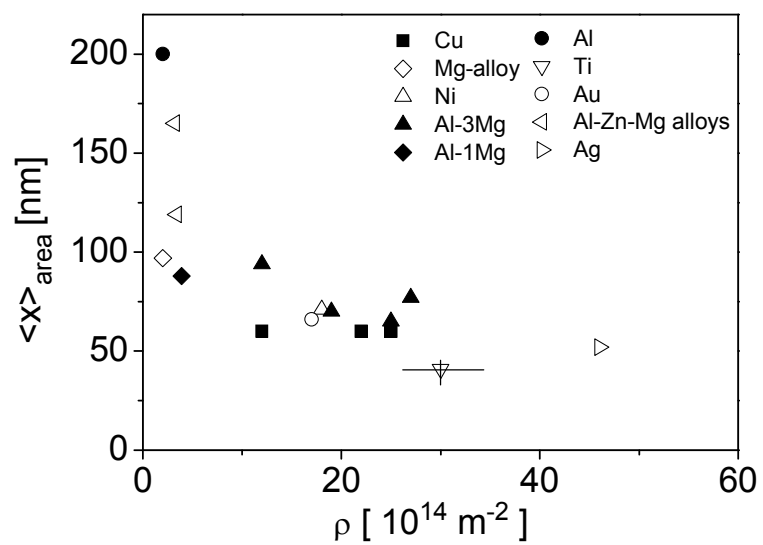


4.13. ábra. A röntgenvonálművelésből kapott szemcseméreteloszlás (folytonos vonal) és a TEM képekből meghatározott cella-méret eloszlás (oszlopok) összehasonlítása.



4.14. ábra. Nagyfelbontású TEM kép egy 6.5 °-os kisszögű szemcsehatárról (a). Az (a) ábrán bejelölt területről készült nagyfelbontású Fourier-szűrt kép látható a (b) ábrán. A diszlokációkat az ábrán bejelöltük. A kép oldalhossza 10 nm-nek felel meg. A (c) ábra mutatja a (b) ábrán látható szerkezet modelljét. Y.T. Zhu szíves hozzájárulásával.

A 4.15. ábrán könyöksajtolással alakított fémek röntgenvonálmérési analízissel meghatározott kristallitméretét ábrázoltam a diszlokációsűrűség függvényében. Mivel a nagymértékű képlékeny deformációval előállított anyagokban a szemcsefinomodás a diszlokációk falakba és szubszemcsehatárokba rendeződésével zajlik, ezért a nagy diszlokációsűrűség hatására általában kis kristallitméret alakul ki. Ugyanakkor az adatok szórásából látható, hogy egyértelmű kapcsolat nincs a két mennyiség között. Az általam vizsgált tömbi könyöksajtolással 40 nm-nél kisebb kristallitméretet és $46 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ -nél nagyobb diszlokációsűrűséget nem sikerült elérni.

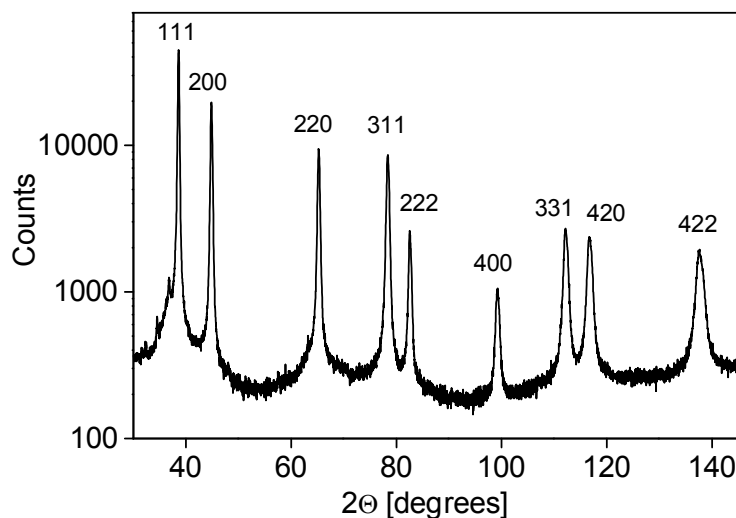


4.15. ábra: A röntgenvonálaprofil analízissal meghatározott kristallitméret a diszlokációsűrűség függvényében. A lefelé álló háromszögnél látható két vonal az adatok bizonytalanságát jelzi.

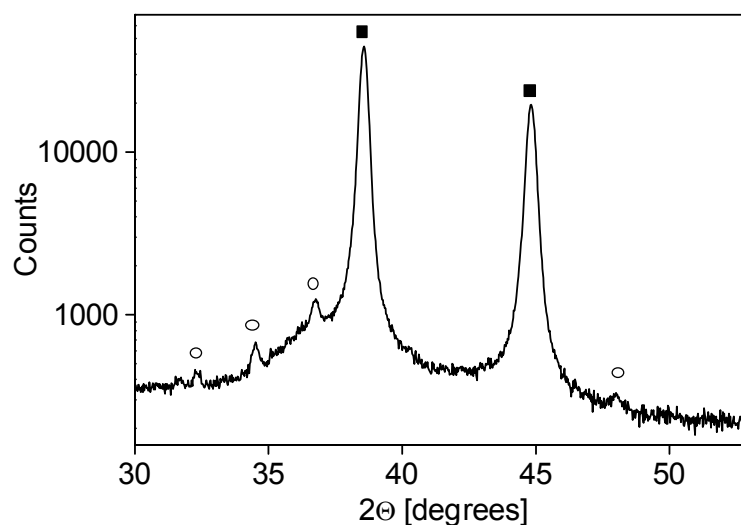
4.3.2. Mechanikai ötvözéssel előállított finomszemcsés Al(Mg) mikroszerkezete [S11]

A nagyszilárdságú ötvözetek egyik előállítási módja az ún. mechanikai ötvözés. Az eljárás során az alapanyag és az ötvöző porokat összekeverik, majd golyós malomban megőrlik. Az őrlés során az ötvöző atomok beoldódnak az alapanyag kristályrácsába, azaz ötvözet keletkezik. A módszer előnye, hogy az egyensúlyi koncentrációnál nagyobb mennyiségű ötvözőt lehet az alapanyagban oldani, valamint az előállítás során alkalmazott nagymértékű képlékeny deformáció ultra-finomszemcsés mikroszerkezet kialakulását eredményezi [148-149]. Mindkét hatás az anyag szilárdságát növeli.

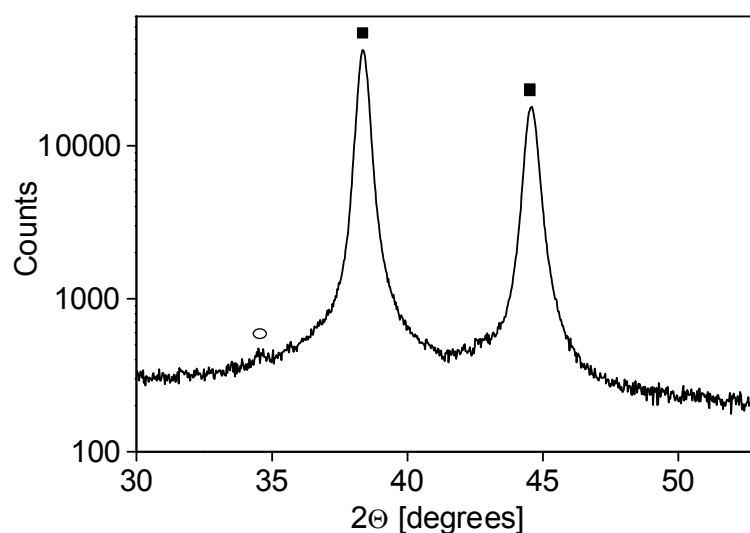
Kutatásaim során megvizsgáltam, hogy a kiindulási porösszetétel és az őrlési idő milyen hatással van a mechanikai ötvözéssel előállított nanokristályos Al(Mg) ötvözet mikroszerkezetére. A mintákat a Suez Canal University (Egyiptom) munkatársa készítette. Két mintasorozatot vizsgáltam: az egyikben Al–6 súly% Mg kiindulási összetételű (névleges összetétel) porkeveréket különböző ideig (0,5; 1; 3 és 6 óra) őrltek. A másik sorozatnál a kiindulási Mg tartalom változott (0; 3 és 6 súly%) azonos őrlési idő mellett (3 óra). A 4.16 ábra a 0,5 óráig őrlt mintáról készült diffraktogramot mutatja. A 4.17.a ábrán ennek egy részlete látható, ahol az Al szilárdoldat csúcsai (teli négyzetek) mellett jól megfigyelhetők a még be nem oldódott Mg por kis intenzitású csúcsai (üres körök). A 4.17.b ábra mutatja, hogy 6 órás őrlés után a Mg csúcsai szinte teljesen eltűntek és az Al csúcsok a kisebb szögek felé tolódtak el a viszonylag nagyméretű Mg atomok beoldódása miatt.



4.16. ábra. A 0,5 óráig őrlt Al(Mg) mintáról készült diffraktogram.



a)



b)

4.17. ábra. A 0,5 óráig (a) és a 6 óráig (b) őrlött mintáról készült diffraktogram egy-egy részlete. Az Al szilárdoldat csúcsait teli négyzetekkel, míg a be nem oldódott Mg por csúcsait üres körökkel jelöltem.

A röntgendiffrakciós csúcsok helyzetéből meghatároztam a rácsparamétert, majd ebből a minták ötvöző tartalmát. A 4.2 és 4.3 táblázatokban megtalálhatók a rácsparaméter és az ebből számított ötvöző koncentráció értékek és a mikroszerkezeti paraméterek különböző őrlési idő, illetve névleges Mg tartalom esetén. A jobb áttekinthetőség kedvéért a szilárdoldat Mg tartalmát, az átlagos krisztallitméretet és a

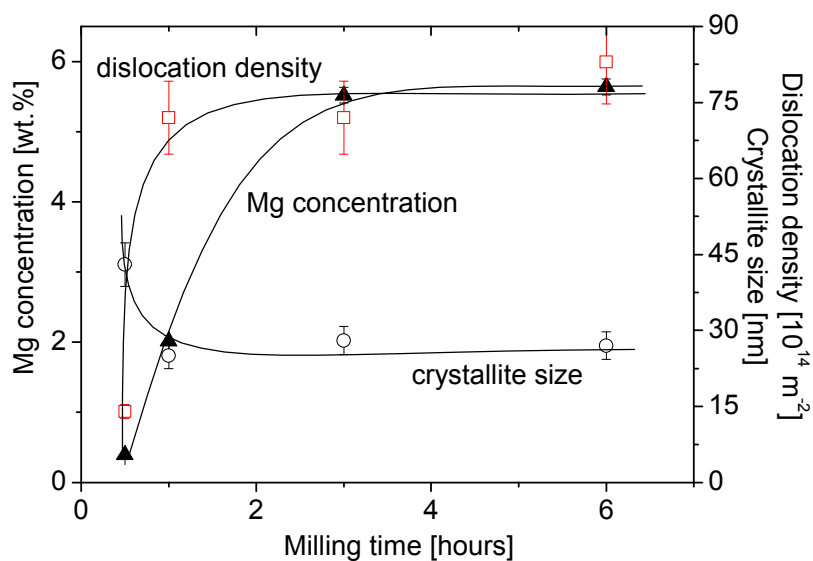
diszlokációsűrűséget ábrázoltam az őrlési idő valamint a névleges Mg tartalom függvényében a 4.18 illetve a 4.19 ábrákon. Az őrlés során az ötvözés és a mikroszerkezet finomodása egyszerre zajlik. Az Al–6%Mg névleges összetételű mintánál már egy órás őrlés után a szilárdoldat Mg koncentrációja 2,01 súly%, ami magasabb, mint a Mg szobahőmérsékleti oldhatósági határa Al-ban (1,9 súly%) [150-152]. 6 órás őrlés után 5,65 súly% az oldott Mg koncentráció, ami azt jelenti, hogy majdnem az összes hozzáadott Mg beoldódott az Al rácsba és ez közel háromszorosa a szobahőmérsékleti oldhatósági határnak.

4.2. táblázat. A rácsparaméter (a), az oldott Mg tartalom és a mikroszerkezeti paraméterek az őrlési idő függvényében az Al – 6wt% Mg névleges összetételű minta esetén. A mért értékek utolsó jegyének hibáját a zárójelben lévő szám adja meg.

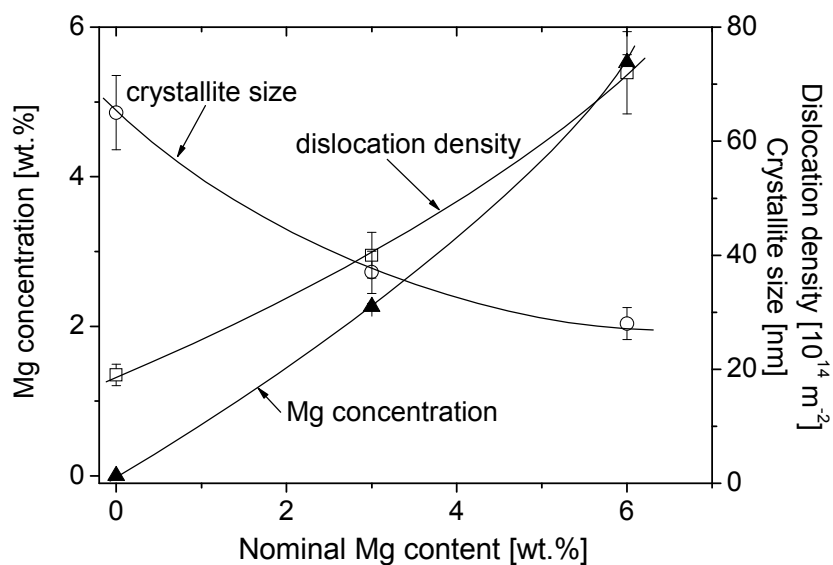
Őrlési idő [h]	a [nm]	Mg [súly%]	$\langle x \rangle_{\text{area}}$ [nm]	ρ 10^{14} [m $^{-2}$]
0.5	0,40503(4)	0,39(8)	43(5)	14(2)
1	0,40582(3)	2,01(6)	25(3)	72(6)
3	0,40754(4)	5,52(6)	28(3)	72(6)
6	0,40760(5)	5,64(8)	27(3)	83(7)

4.3. táblázat. A rácsparaméter (a), az oldott Mg tartalom és a mikroszerkezeti paraméterek a névleges Mg tartalom függvényében a 3 óráig őrlött mintasorozat esetén. A mért értékek utolsó jegyének hibáját a zárójelben lévő szám adja meg.

Névleges Mg [wt%]	a [nm]	Mg [súly%]	$\langle x \rangle_{\text{area}}$ [nm]	ρ 10^{14} [m $^{-2}$]
0	0,40491(3)	0,00(7)	65(8)	19(2)
3	0,40593(5)	2,26(8)	37(4)	40(4)
6	0,40754(4)	5,52(6)	28(3)	72(6)



4.18. ábra. A szilárdoldat Mg tartalma, az átlagos krisztallitméret és a diszlokációsűrűség változása az őrlési idő függvényében az Al – 6wt% Mg névleges összetételű minta esetén.



4.19 ábra. A szilárdoldat Mg tartalma, az átlagos krisztallitméret és a diszlokációsűrűség változása a névleges Mg tartalom függvényében 3 órás őrlés esetén.

A 6 súly% névleges Mg tartalmú porkeverék esetén már a 0,5 órás őrlés nanokristályos mikroszerkezet kialakulását eredményezte és az őrlési időt növelve a krisztallitméret tovább csökkent és a diszlokációsűrűség növekedett (4.2. táblázat, 4.18 ábra). Érdeemes megjegyezni, hogy mikroszkópos megfigyelések alapján a porszemcsék

mérete a kristályszemcsék méreténél jóval nagyobb, 100-200 μm , ami azt jelenti, hogy egy porszemcse sok (kb. 10^9 db) kristallitot tartalmaz. 1 óránál hosszabb őrlési idő esetén a diszlokációsűrűség és a kristallitméret már nem változott. Ugyanakkor az Al-ban oldott Mg koncentrációja egészen 3 óra őrlési időig növekszik, azaz a mikroszerkezet finomodása hamarabb megáll, mint a Mg atomok beoldódása. Érdeemes megjegyezni, hogy az őrléssel elért maximális diszlokációsűrűség kb. kétszer nagyobb, míg a minimális kristallitméret kb. fele akkora, mint a hasonló összetételű Al-Mg tömbi ötvözetben könyöksajtolással kapott telítési értékek (lásd 4.15 ábra).

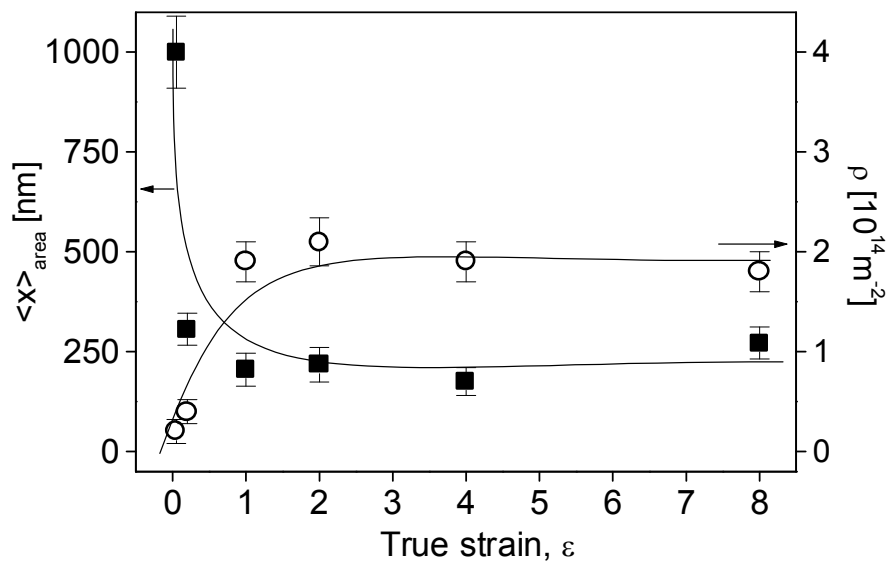
A röntgen vonalprofilok illesztéséből kapott q paraméter értékéből a diszlokációk él/csavar jellegére következtethetünk. A mechanikai ötvözéssel kapott mintákban a diszlokációk inkább él jellegűek, mivel a q paraméter az összes mintára kisebb, mint a tiszta csavar és él diszlokációkra számított értékek (1,33 és 0,36 [135]) számtani közepe (0,85). Mind az őrlési idő, mind pedig a névleges Mg tartalom növekedése a q paraméter csökkenését eredményezi, azaz a diszlokációk él jellege fokozódik. Ennek az oka, hogy az őrlési idő illetve a névleges Mg tartalom növekedése egyre több Mg atom beoldódását eredményezi az Al mátrixba. Ahogy azt már korábban említettük, az Al-nál nagyobb Mg atomok előszeretettel helyezkednek el az éldiszlokációk körüli dilatációs térfogatban, így ezek az ötvöző atomok akadályozzák az éldiszlokációk mozgását. Az ötvöző atomok koncentrációjának növekedésével fokozódik az éldiszlokációkra kifejtett rögzítő hatás, ami gátolja az ellentétes Burgers vektorú éldiszlokációk annihilációját. Ennek eredményeképpen a diszlokációsűrűség növekszik és a diszlokáció szerkezet éljellege fokozódik. A diszlokációk falakba rendeződésével szubszemcsék illetve diszlokációcellák alakulnak ki, amelyek csökkentik az átlagos szemcseméretet.

4.3.3. A Mg ötvöző hatása nagymértékű képlékeny deformációval alakított tömbi Al mikroszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira [S9,S10]

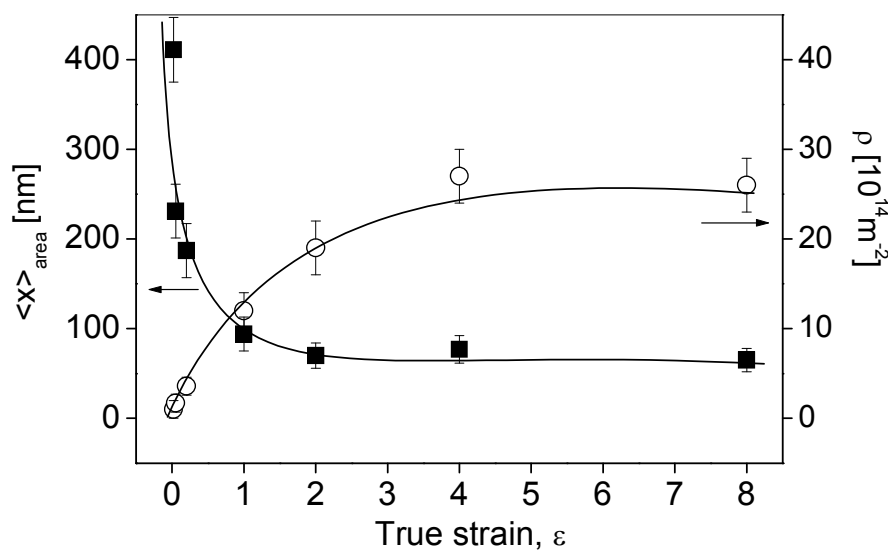
Megvizsgáltam, hogy a tömbi Al-hoz adott Mg ötvöző milyen hatással van az ultra-finomszemcsés mikroszerkezet fejlődésére szobahőmérsékleten. Ennek érdekében nagy tisztaságú alumíniumot és Al–3 súly% Mg (Al3Mg) ötvözetet alakítottunk széles deformáció tartományban, $0,05 \leq \varepsilon \leq 8$. Az alakítás előtt az Al mintákat 400°C-on 30 percig, míg az ötvözetet 500°C-on 1 óráig hőkezeltük. A mintákat szobahőmérsékleten egytengelyű összenyomással alakítottuk maximum 0,2 deformációig. Az $1 \leq \varepsilon$ deformáció értékeket könyöksajtolással (ECAP) értük el. A könyöksajtolást a Kyushu University (Fukuoka, Japán) munkatársai szobahőmérsékleten végezték 1, 2, 4 és 8 átnyomásig. A könyöksajtolás során a B_C utat követték. A két könyök által bezárt szög 90° volt, így minden átnyomás $\varepsilon \approx 1$ deformációnak felelt meg. A deformáció alatt az ötvözet végig szilárdoldat maradt. A könyöksajtoló minták folyáshatárát összenyomással határoztuk meg, ahol az összenyomás tengelye párhuzamos volt az utolsó átnyomás során a könyökcsőből kijövő minta hossz tengelyével.

A röntgen vonalprofil analízisből kapott krisztallitméret és diszlokációsűrűség értékek láthatók a deformáció függvényében a 4.20.a és b ábrákon. A krisztallitméret csökken, míg a diszlokációsűrűség növekszik a deformáció növekedésével. Megállapíthatjuk, hogy nagy deformációkra mindkét mikroszerkezeti paraméter telítésbe megy. Amíg a tiszta Al esetén a diszlokációsűrűség $\varepsilon \approx 1$ deformációnál éri el a telítési értékét, addig az ötvözött anyagnál a diszlokációsűrűség csak $\varepsilon \approx 4$ deformációnál megy telítésbe. A nagy deformáció eredményeképpen kb. négyszer kisebb krisztallitméret és 14-szer nagyobb diszlokációsűrűség elérhető el az ötvözet esetén, mint a tiszta Al-nál. A 8-szoros könyöksajtolással deformált mintákra mért krisztallitméret és diszlokációsűrűség látható a Mg koncentráció függvényében a 4.21 ábrán. Itt szerepelnek az Al-1%Mg összetételű szilárdoldatra vonatkozó értékek is. Az ábrán látható adatok megfelelnek a mikroszerkezeti paraméterek könyöksajtolással elérhető telítési értékeinek. A növekvő Mg koncentrációval növekszik a diszlokációsűrűség és csökken a krisztallitméret, ami a Mg atomok diszlokációkra gyakorolt rögzítő hatásának következménye. Az ötvözetben a Mg atomok a diszlokációszerkezet megújulását gátolják, így ugyanakkora deformáció esetén az ötvözetben nagyobb a diszlokációsűrűség, mint a tiszta Al-ban. A Mg atomok hatásának eredménye

az is, hogy a telítési diszlokációsűrűséget az ötvözet nagyobb deformáció értéknél éri el. Mivel a szemcsefinomodás a diszlokációk falakba rendeződésével megy végbe, ezért a nagyobb diszlokációsűrűség kisebb kristallitméretet eredményez.

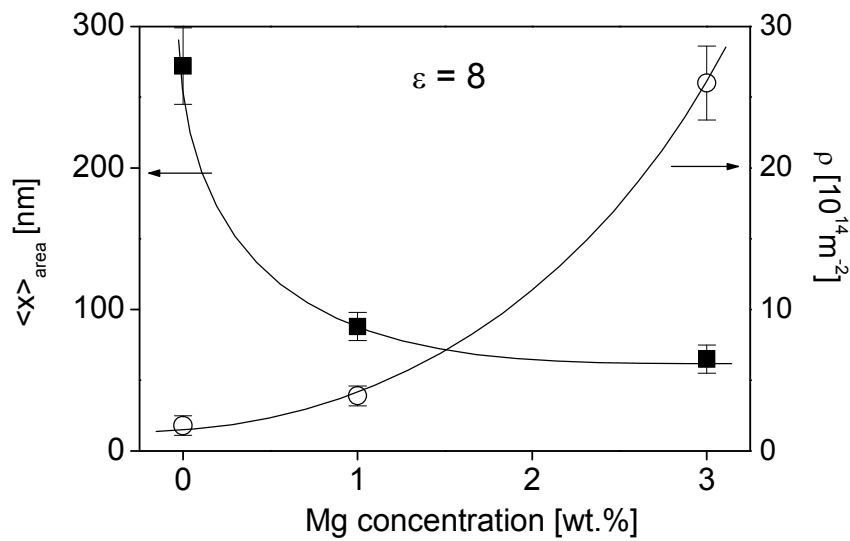


(a)



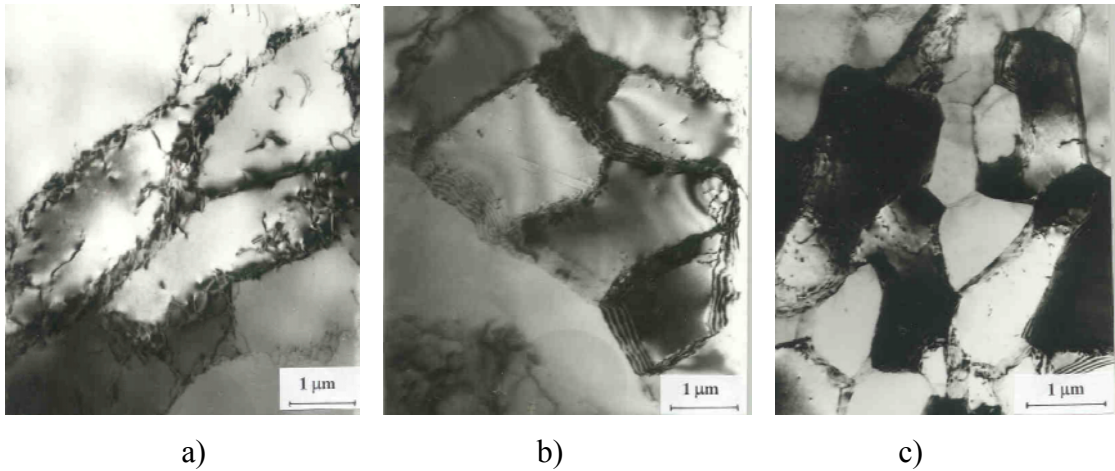
(b)

4.20. ábra. A kristallitméret és a diszlokációsűrűség a deformáció függvényében tiszta Al (a) és Al3Mg ötvözet (b) esetén.

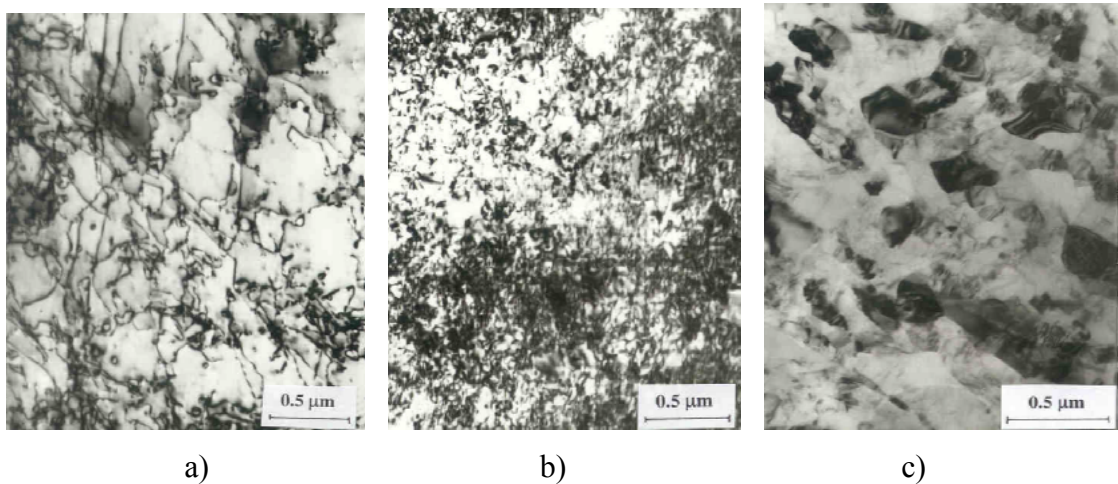


4.21. ábra. A kristallitméret és a diszlokációsűrűség a Mg koncentráció függvényében $\epsilon=8$ deformáció értékig alakított minták esetén.

A 4.22 és 4.23. ábrákon a tiszta Al-ról és az Al3Mg ötvözetéről készült TEM képek láthatók $\epsilon \approx 0,05$, 0,2 és 8 deformációk esetén. Megállapíthatjuk, hogy az egyensúlyi szemcsehatárokkal jellemezhető, stabil mikroszerkezet az ötvözet esetén nagyobb deformáció értékeknél alakul ki, mint a tiszta Al-nál. A stabil mikroszerkezetre jellemző szemcseméret az ötvözet esetén jóval kisebb (kb. 200 nm), mint a tiszta alumíniumnál (kb. 1 μm). A képlékenyen deformált Al és Al3Mg esetén az elektronmikroszkópos megfigyelésből adódó szemcseméret nagyobb, mint a röntgen vonalprofil analízisből meghatározott. Ez a megfigyelés a könyöksajtolással előállított ultra-fínomszemcsés fémekre általánosan érvényes, amit a 4.3.1 fejezetben már részletesen tárgyaltam.

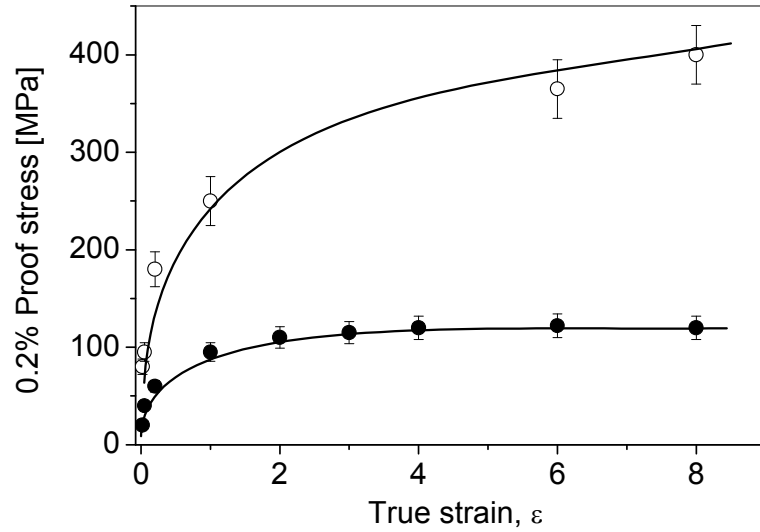


4.22. ábra. Az $\varepsilon \approx 0,05$ (a), 0,2 (b) és 8 (c) deformációig alakított tiszta Al mintákról készült TEM képek. N.Q. Chinh szíves hozzájárulásával.



4.23. ábra. Az $\varepsilon \approx 0,05$ (a), 0,2 (b) és 8 (c) deformációig alakított Al3Mg ötvözetéről készült TEM képek. N.Q. Chinh szíves hozzájárulásával.

A szobahőmérsékleti folyáshatár a deformáció függvényében a 4.24 ábrán látható a tiszta Al és az Al3Mg ötvözet esetén. Az $\varepsilon = 0,2$ -nél kisebb deformációkra a folyáshatárt az összenyomási feszültség-deformáció görbékből határoztuk meg. A nagyobb diszlokációsűrűség eredményeképpen az Al3Mg ötvözet folyáshatára 2-4-szer nagyobb lesz, mint a tiszta alumíniumé. Tiszta Al esetén a diszlokációsűrűséghez hasonlóan a folyáshatár már $\varepsilon \approx 1$ deformációnál telítésbe megy, míg az ötvözetre ez csak jóval nagyobb deformációnál következik be.



4.24. ábra. A folyáshatár változása a deformáció függvényében tiszta Al (teli kör) és Al₃Mg ötvözet (üres kör) esetén. N.Q. Chinh szíves engedélyével.

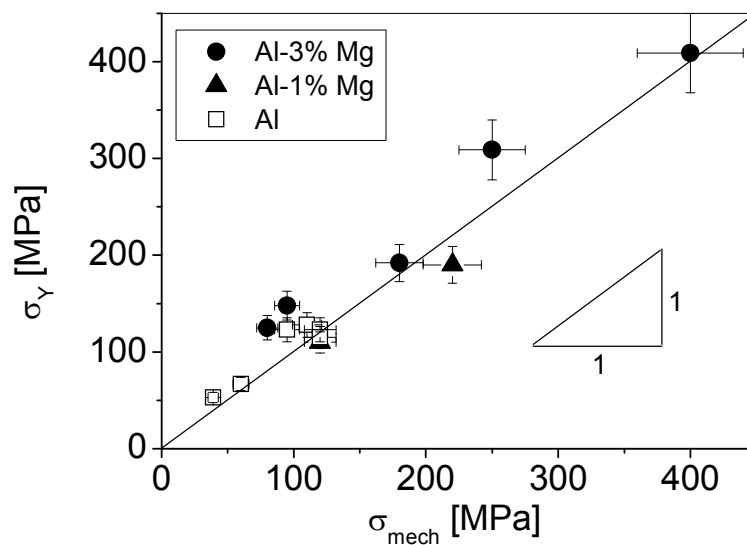
A diszlokációk okozta szilárdság-növekedés leírására nagyszemcsés anyagoknál általában a Taylor-egyenletet szokták használni. Ez alapján a röntgen vonalprofil analízisből meghatározott diszlokációsűrűség segítségével kifejezhető az anyag folyáshatára (σ_Y):

$$\sigma_Y = \sigma_0 + \alpha M^T G b \rho^{1/2}, \quad (4.16)$$

ahol σ_0 a képlékeny alakváltozás elindításához szükséges küszöbfeszültség, α a diszlokációk elrendeződésétől függő konstans, ami közelítőleg 0.33, G a nyírási modulusz (Al-ra $G=26$ GPa [153]), b a diszlokációk Burgers-vektorának hossza (Al-ra $b=0.286$ nm) és M^T az un. Taylor-faktor ($M^T=3.06$ textúramentes polikristályos anyagra [145]). Méréseink alapján, a (4.12) egyenletben a küszöbfeszültség értékének $\sigma_0=20$ MPa-t választottunk a tiszta Al esetén, 25 MPa-t az Al₁Mg ötvözetre és 50 MPa-t az Al₃Mg ötvözet esetén [153]. A 4.25 ábrán a mechanikai mérésből kapott folyáshatár (σ_{mech}) függvényében ábrázoltam a (4.16) összefüggésből kapott σ_Y értékeket a különböző mértékig alakított tiszta Al és Al-Mg ötvözetek esetén. Megállapíthatjuk, hogy a Taylor-összefüggés a folyáshatár változását széles deformáció-tartományban jól leírja, azaz a szilárdságot elsősorban a diszlokációk közötti kölcsönhatás határozza meg. Ez az eredmény azért érdekes, mert ez alapján úgy tűnik, hogy a folyáshatár

számításánál nincs szükség a szemcseméretet tartalmazó tagra. Ennek valószínűleg az oka, hogy a képlékeny deformációval előállított finomszemcsés anyagokban a szubszemcse/cella határok diszlokációkból állnak, így a szemcsehatárnak a diszlokációk mozgását akadályozó hatása jól leírható a diszlokációk közötti kölcsönhatással.

Az Al-Mg szilárdoldatok esetén az ötvöző atomok kétféle módon is növelik az ötvözet szilárdságát. Egyrészt rögzítő hatásuk révén közvetlenül akadályozzák a diszlokációk mozgását, amit a tiszta Al-éhoz képest nagyobb σ_0 értékkel vettem figyelembe. Másrészt az ötvözők a diszlokációk annihilationódását akadályozva növelik a diszlokációsűrűséget, így indirekt módon a diszlokációk közötti kölcsönhatás révén növelik az anyag szilárdságát. Mivel a 8-szor könyöksajtolat Al3Mg ötvözet folyáshatára 280 MPa-val nagyobb, mint a tiszta Al-ra kapott, ugyanakkor a két minta σ_0 értéke csak 30 MPa-val különbözik, ezért megállapíthatjuk, hogy nagymértékű deformáció esetén az ötvözők diszlokációsűrűséget növelő hatásának van döntő szerepe az ötvözetek szilárdságának növelésében.



4.25. ábra. A Taylor-formula felhasználásával a diszlokációsűrűségből számított folyásfeszültség (σ_Y) a mechanikai mérésből kapott értékek (σ_{mech}) függvényében a különböző mértékig alakított tiszta és az ötvözött Al mintákra.

4.3.4. A rétegződési hibaenergia hatása a nagymértékű képlékeny deformáció során kialakult mikroszerkezetre [S13-S15]

A nagymértékű képlékeny deformációval kapcsolatos irodalomban elsősorban nagy és közepes rétegződési hibaenergiájú tiszta lapcentrált köbös (fcc) fémekkel (pl. Al, Ni és Cu) foglalkoznak. Ugyanakkor szinte semmilyen adat nem található arra vonatkozóan, hogy milyen mikroszerkezet alakul ki a nagymértékű képlékeny alakítás hatására kis rétegződési hibaenergiájú tiszta fcc fémekben (pl. Au és Ag), pedig ezekben az anyagokban a diszlokációk jelentős mértékű disszociációja nagymértékben befolyásolhatja a mikroszerkezet fejlődését a deformáció során. A 4.4. táblázatban felsoroltam a kereskedelmi forgalomban viszonylag könnyen beszerezhető öt tiszta fcc fém rétegződési hibaenergiáját (γ). A különböző irodalmi forrásoknak megfelelően előfordul, hogy egy anyagra több értéket is feltüntettem. Megfigyelhetjük, hogy a felsorolt anyagok között az Ag igen kis hibaenergiával rendelkezik, ezért ezt az anyagot választottam ki, hogy megvizsgáljam az alacsony rétegződési hibaenergia hatását a mikroszerkezet fejlődésére nagymértékű képlékeny deformáció során.

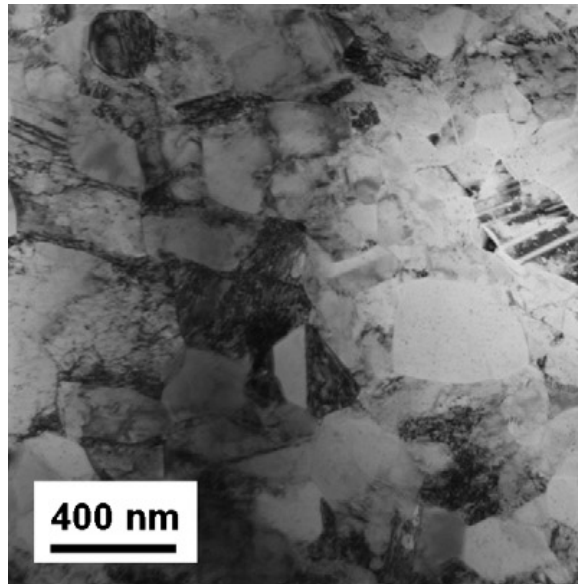
4.4. táblázat: A rétegződési hibaenergia (γ), a nyírási modulusz (G), a plasztikus alakváltozás megindításához szükséges küszöb feszültség (σ_0), a telítési mikroszerkezetre jellemző diszlokációsűrűség (ρ), ikerhatársűrűség (β) és folyáshatár (σ_Y), a parciális diszlokációk egyensúlyi távolsága (d_p) és α értéke, amelyet a (4.17) egyenletből határoztam meg felhasználva σ_Y , σ_0 , és ρ értékeit.

Minta	γ [mJ/m ²]	G [GPa]	ρ [10 ¹⁴ m ⁻²]	β [%]	σ_0 [MPa]	σ_Y [MPa]	d_p [nm]	α
Ag	22 [154] 16 [155]	30 [156]	46±5	0.9±0.1	29±3	330±10	3.5 4.8	0.17±0.02
Au	45 [154] 32 [155]	27 [156]	17±2	0.28±0.04	27±3	245±7	1.5 2.2	0.22±0.02
Cu	78 [154] 45 [155]	47 [156]	21±2	0.07±0.03	35±4	394±10	1.2 2.1	0.22±0.02
Ni	125 [155]	82 [156]	18±2	0.02±0.02	60±5	730±20	1.3	0.27±0.02
Al	166 [155]	26 [156]	1.9±0.2	0.00±0.02	20±2	120±4	0.4	0.32±0.02

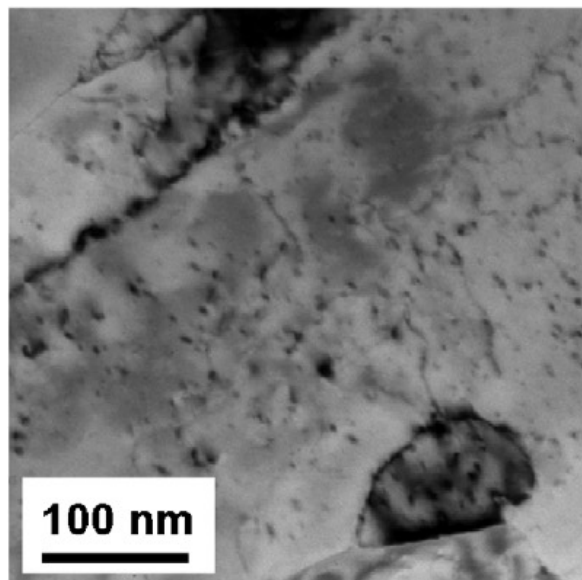
Nagy (99.99%) tisztaságú ezüstöt alakítottunk könyöksajtolással szobahőmérsékleten. A könyöksajtolást a University of Southern California (USA) munkatársai végezték el. A deformáció előtt a mintát 60 percig 741 K hőmérsékleten

hőkezeltük. A könyöksajtolás során a B_C utat követtük. A két könyök által bezárt szög 90° volt, így 1 átnyomás $\varepsilon \approx 1$ deformációnak felelt meg. A röntgen vonalprofil analízis azt mutatta, hogy a mikroszerkezet 8 átnyomás után telítődik.

A 4.26 ábra TEM képe a 8-szor könyöksajtolt ezüst minta mikroszerkezetét mutatja. Az átlagos szemcseméret ~ 250 nm. A szemcsék belsejében nagy mennyiségben találhatók ikerhatárok, ami az Ag igen alacsony ikerhatár energiájának köszönhető (~ 8 mJ/m² [155]). Az ikerhatárok mennyiségét röntgen vonalprofil analízissel határoztam meg. A vonalprofilok kiértékelésére az MWP módszer továbbfejlesztéseként kidolgozott eCMWP (extended Convolutional Multiple Whole Profile) illesztési eljárást használtam [157]. A legfontosabb eltérés az MWP módszerhez képest az, hogy az eCMWP eljárásnál használt elméleti intenzitásprofil tartalmazza a rétegződési hibák által okozott vonalprofil függvényt is. Így a mért intenzitásprofilokra illesztett függvény a méret, a diszlokációk és a rétegződési hibák okozta elméleti függvények és az instrumentális profil konvolúciójaként áll elő. Az MWP eljárásnál ismertett mikroszerkezeti paramétereken kívül az ikerhatárok relatív gyakoriságát (β) is megkapjuk az illesztésből. A β értéke megadja, hogy az $\{111\}$ síkok hány százaléka ikerhatár, ha az $\langle 111 \rangle$ irány mentén haladunk a kristályban. A könyöksajtolással telítésig deformált fcc anyagokban röntgen vonalprofil analízissel mért ikerhatár sűrűségek (β) megtalálhatók az 4.4. táblázatban. A 4.27 ábrán a β értékeit ábrázoltam az ikerhatárenergia (γ_T) függvényében az öt, könyöksajtolással telítésig deformált fcc fémre. Minél kisebb a γ_T értéke, annál több ikerhatár található a telítésig deformált mikroszerkezetben. Jelentős ikerhatár sűrűség csak Au és Ag esetében volt megfigyelhető.

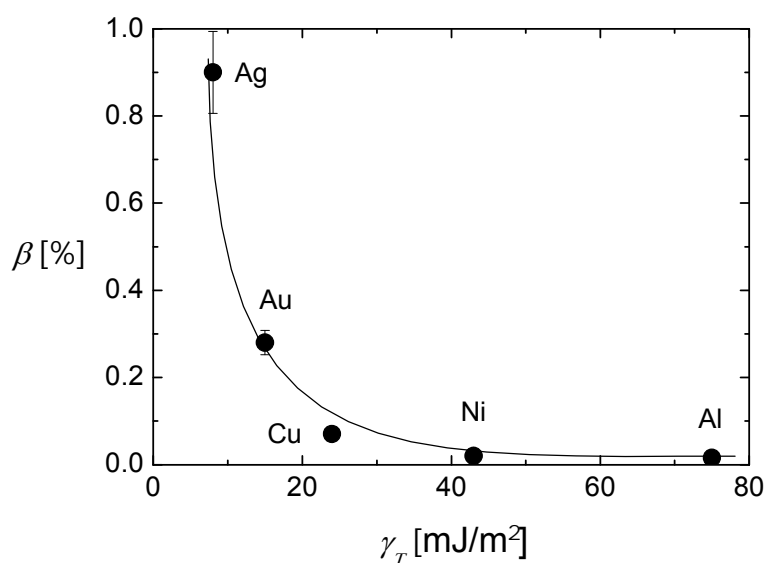


(a)



(b)

4.26. ábra: A 8-szoros könyöksajtólással alakított Ag mikroszerkezete.



4.27. ábra: Az ikerhatársűrűség (β) az ikerhatárenergia (γ_T) függvényében.

Az 4.26.b ábra TEM felvételén megfigyelhető, hogy a könyöksajtolással deformált Ag esetén a szemcsék belsejében a diszlokációk viszonylag egyenletesen oszlanak el, ellentétben a magas vagy közepes rétegződési hibaenergiájú anyagokkal (pl. Al és Cu), ahol a telítési mikroszerkezetben a diszlokációk falakba illetve szubszemcsehatárokbá rendeződnek [158,S14]. A különbség oka az, hogy az Ag-ban az alacsony rétegződési hibaenergia miatt a diszlokációk nagyon távol elhelyezkedő parciálisokra hasadnak szét. Minél nagyobb a parciálisok közötti távolság, annál nehezebben jön létre a keresztcsúszás, ami a diszlokációk falakba rendeződéséhez szükséges folyamat. A vegyes jellegű (a vonalvektor és a Burgers-vektor közötti szög 45°) kiterjedt diszlokációban a parciálisok közötti távolság egyensúlyi értéke (külső feszültség hiányában) a következő formulával számolható [159]:

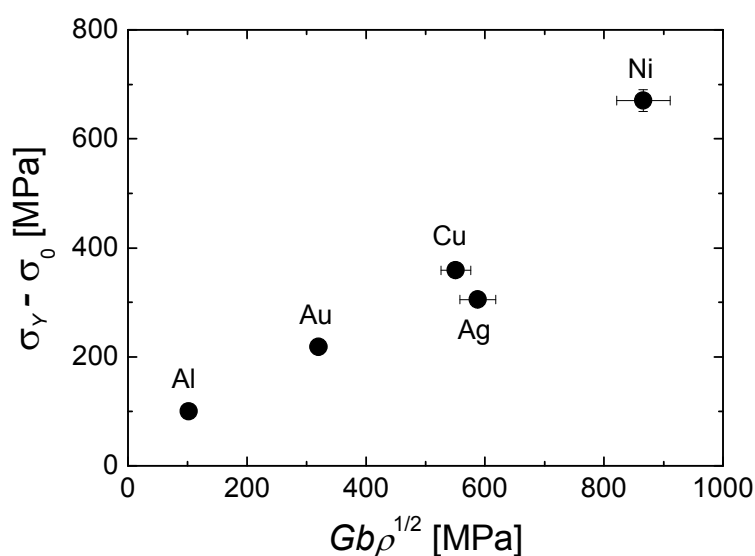
$$d_p = 0.031 \frac{G b^2}{\gamma}, \quad (4.17)$$

ahol G a nyírási modulusz, b a Burgers vektor, γ a rétegződési hibaenergia. Az 4.4 táblázatban feltüntettem az 4.17 egyenletből különböző fcc anyagokra számolt d_p értékeket. A számolásnál használt G , b és γ értékeit az 4.4 táblázatban szintén felsoroltam. Egy-egy anyagnál a különböző irodalmi γ értékeknek megfelelően több d_p

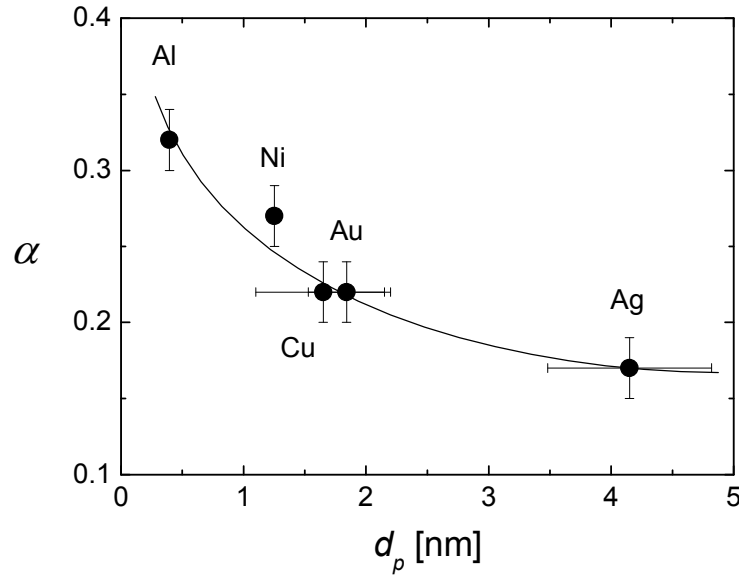
van megadva. A legnagyobb parciális távolság az Ag-ra jellemző (~ 4 nm), ami egy nagyságrenddel nagyobb az Al-ra számítottnál, így ezüstben sokkal nehezebben megy végbe a keresztcsúszás, mint alumíniumban. A szemcsék belsejében a TEM képek alapján meghatározott diszlokációsűrűség $\sim 50 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, ami jól egyezik a röntgen vonalprofil analízisből kapott értékkel ($46 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$). Ez az érték kiemelkedően nagy a többi telítésig deformált fcc mintáéhoz képest (lásd 4.4 táblázat), amit azzal indokolhatunk, hogy a deformáció közben lezajló diszlokáció-annihiláció alapmechanizmusa, a keresztcsúszás, nehezen játszódik le ezüstben.

Megvizsgáltam, hogy az öt, telítésig deformált tiszta fcc fém folyáshatára és a diszlokációsűrűség között fennáll-e Taylor-egyenlet. Mivel $\alpha M^T \approx 1$, ezért a (4.17) összefüggés érvényességét úgy ellenőriztem, hogy ábrázoltam a $\sigma_Y - \sigma_0$ értékeket a $Gb\rho^{1/2}$ függvényében az öt vizsgált fémre (4.28 ábra). A számolásnál használt σ_Y és σ_0 értékeket a 4.4 táblázat tartalmazza. Megjegyzem, hogy Ni esetén a táblázatban közölt mikroszerkezeti paraméterek és folyáshatár a 6. könyöksajtolási lépés után kapott adatok, mivel a további átnyomás hatására a minta eltörött. Ez annak a következménye, hogy a Ni nagy nyírási modulusza miatt egy bizonyos deformáció után az anyag annyira felkeményedik, hogy elegendően nagy hidrosztatikus feszültség alkalmazása nélkül a további alakításhoz szükséges feszültség az anyagban lévő repedések terjedését eredményezi. Ni esetén a telítési állapothoz tartozó diszlokációsűrűség és folyáshatár értékek valószínűleg a 4.4 táblázatban közöltekénél magasabbak. Ezt támasztja alá, hogy az ECAP után alkalmazott nagynyomású csavarás (HPT) nagymértékű folyáshatár növekedést eredményezett ($\sigma_Y = 1103 \text{ MPa}$). A 4.29 ábrán a $\sigma_Y - \sigma_0$ és a $Gb\rho^{1/2}$ mennyiségek közötti monoton kapcsolat azt mutatja, hogy a folyáshatárt elsősorban a diszlokációk közötti kölcsönhatás határozza meg. Az azonos anyaghoz tartozó $\sigma_Y - \sigma_0$ és a $Gb\rho^{1/2}$ értékek közötti különbséget azzal indokolom, hogy αM^T értéke eltérő az öt fémre. Az M^T értéke textúramentes polikristályos anyagra 3,06, amit módosíthat a deformáció során kialakult szövetszerkezet. Egy adott mintára M^T értékét úgy határoztam meg, hogy kiátlagoltam a különböző krisztallográfiai irányokhoz tartozó Taylor-faktorokat figyelembevéve az egyes orientációk hányadát. A különböző irányokhoz tartozó Taylor-faktorokat az irodalomjegyzék [160] publikációjának 4. ábrájáról olvastam le. Egy adott hkl orientáció súlyfaktorát úgy számítottam ki, hogy vettem a pordiffraktogramon mért hkl reflexió intenzitásának és a textúramentes polikristályra érvényes elméleti hkl intenzitásnak a hányadosát és azt megszoroztam a

hkl reflexió multiplicitásával. Az átlagolást az 111, 200, 220, 311, 331 és 420 irányokra végeztem el, mert ezeknek a reflexióknak lehetett könnyen meghatározni az intenzitását a pordiffraktogramról. Az Al, Ni, Cu, Au és Ag mintákra sorrendben a következő M^T értékeket kaptam: 3,04, 2,90, 2,98, 3,12 és 3,08. Ezek az értékek csak kevésbé térnek el a textúramentes polikristályra érvényes 3,06-tól, ami azt mutatja, hogy ezekben a mintákban gyenge textúra alakult ki a könyöksajtolás során. Ezeket az M^T értékeket és a 4.4 táblázatban felsorolt σ_Y , σ_0 , G , b és ρ adatokat felhasználva kiszámítottam az α -t az öt fcc fémre, amit feltüntettem a 4.4 táblázatban és ábrázoltam a parciálisok közötti távolság függvényében a 4.29 ábrán. Az 4.4 táblázatban ugyanazon anyagra több d_p értéket is feltüntettem (a különböző γ értékeknek megfelelően), amit a 4.29 ábrán a hibahatárral vettem figyelembe. Megfigyelhető, hogy α értéke csökken a d_p növekedésével. Hernandez és Gil Sevillano [161] modellszámításokkal megmutatták, hogy α értéke jelentősen függ a diszlokációk elrendeződésétől. Ha a diszlokációk egyenletesen helyezkednek el az anyagban, akkor α értéke ~ 0.15 , de ha a diszlokációk cellafalakba vagy szubszemcsehatárokba rendeződnek, akkor α értéke növekszik. Vékony szubszemcsehatárok esetén α eléri maximális értékét, ami ~ 0.37 [161]. Ezt a modellszámítást figyelembe véve a α értékének csökkenése a d_p növekedésével azzal magyarázható, hogy a nagyobb mértékben kiterjedt diszlokációk nehezebben tudnak diszlokációfalakba és szubszemcsehatárokba rendeződni a nagymértékű képlékeny alakítás során.



4.28. ábra: A $\sigma_Y - \sigma_0$ értékek a $Gb\rho^{1/2}$ függvényében.



4.29. ábra: Az α értéke a parciálisok közötti távolság (d_p) függvényében.

Érdemes megjegyezni, hogy azoknál az anyagoknál, ahol a parciális diszlokációk közötti távolság nem túl nagy, ott a szobahőmérsékleti telítési folyáshatár (σ_{YS}) értékek jól korrelálnak az olvadásponttal (T_m). Ez látható az 4.30 ábrán, ahol a $\frac{\sigma_{YS} - \sigma_0}{G}$ logaritmusát ábrázoltam a homológ hőmérséklet logaritmusának függvényében. Korábban említettem, hogy a tiszta Ni minta a 6. könyöksajtolási ciklus után eltört, tehát a 6. átnyomás után kapott folyáshatárt nem tekintem a maximális értéknek. Chinh és munkatársai [162] megmutatták, hogy tiszta fcc anyagokra a feszültség (σ) és a deformáció (ε) közötti összefüggés jól leírható a következő egyenlettel:

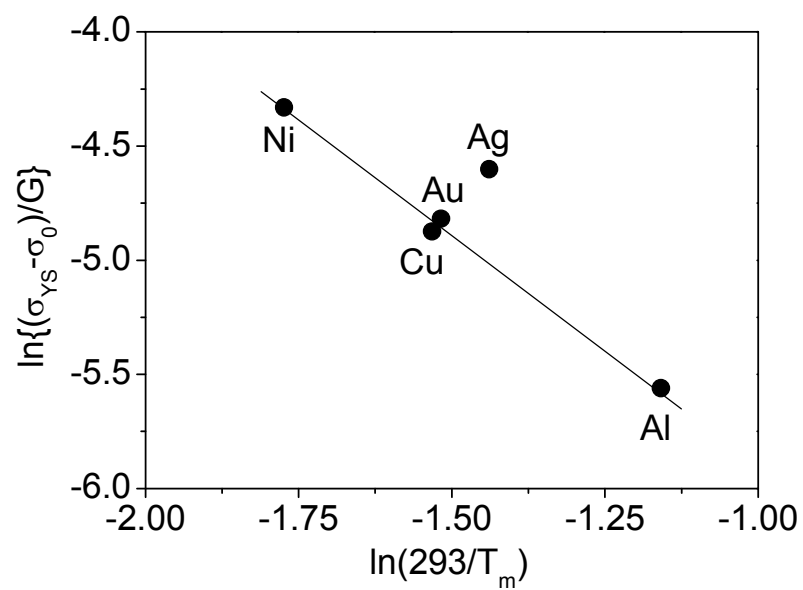
$$\sigma = \sigma_o + \sigma_1 \left[1 - \exp\left(\frac{-\varepsilon}{\varepsilon_c}\right)^n \right], \quad (4.18)$$

ahol σ_o , σ_1 , ε_c és n az anyagra jellemző konstansok. A (4.18) összefüggés alapján nagy deformációkra a folyásfeszültség a $\sigma_o + \sigma_1$ összeggel közelíthető, ami megfelel a könyöksajtolással elérhető telítési értéknek. Chinh és munkatársai a kísérletileg

meghatározott feszültség-deformáció görbékre illesztve a (4.18) függvényt, meghatározták $\sigma_o + \sigma_1$ értékét Al, Cu, Au és Ni mintákra. Az első három anyagra $\sigma_o + \sigma_1$ hibán belül megegyezett a könyöksajtolás mintákon mért és a 4.4 táblázatban feltüntetett telítési folyáshatár értékekkel. Ugyanakkor, Ni esetén az illesztés 1138 MPa-t adott $\sigma_o + \sigma_1$ értékére, ami jóval nagyobb, mint a 6-szoros könyöksajtolás után mért folyáshatár. A 4.30 ábrán ezt az értéket használtam a Ni telítési folyáshatárának közelítésére, míg a többi mintánál a 4.4 táblázatban felsorolt adatokat ábrázoltam. A 4.30 ábrán látható, hogy az Al, Ni, Cu és Au mintákhoz tartozó pontok egy egyenesre illeszkednek, azaz teljesül a következő kapcsolat a telítési folyáshatár és a homológ hőmérséklet között:

$$\frac{\sigma_{ys} - \sigma_0}{G} = A \left(\frac{293}{T_m} \right)^p, \quad (4.19)$$

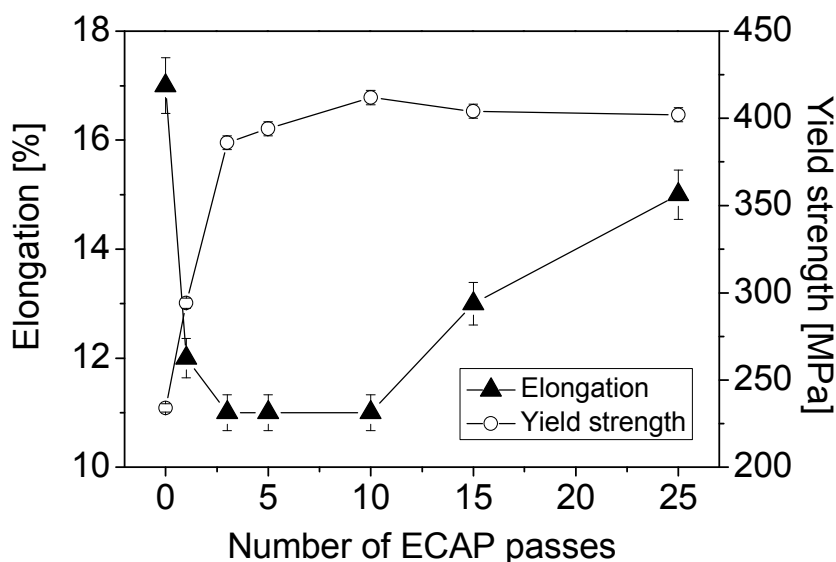
ahol T_m az olvadáspont Kelvinben, $A = (3.4 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ és $p = -2.1 \pm 0.2$. Ez azt mutatja, hogy a szobahőmérsékleti könyöksajtolással elérhető telítési folyáshatár a nyírási modulus mellett az olvadásponttól függ. Ez érthető, ha meggondoljuk, hogy a Taylor-összefüggés alapján a folyáshatárt a nyírási modulus és a diszlokációsűrűség határozza meg. A diszlokációsűrűség akkor éri el a telítési értékét a deformáció növekedésével, amikor a diszlokációk keletkezése és annihillációja egyensúlyba jut. Azoknál az anyagoknál, ahol a parciális diszlokációk közötti távolság nem túl nagy, a keresztcsúszás könnyen végbemegy, így a maximális diszlokációsűrűséget a nehezebben aktiválható diszlokációkúszás határozza meg. A diszlokációkúszás vakanciadiffúzió eredményeképpen megy végbe, aminek aktiválási energiája tiszta fcc fémeknél arányos az olvadásponttal, így a diffúzió sebessége elsősorban a homológ hőmérséklettől függ. Ennek következtében a szobahőmérsékleti könyöksajtolás során elérhető maximális diszlokációsűrűséget elsősorban az olvadáspont határozza meg. Ezüst esetén a keresztcsúszás gátolt a diszlokációk nagymértékű disszociációja miatt, ami magasabb telítési diszlokációsűrűséget és folyáshatárt eredményez, mint ami a 4.19 összefüggésből adódna.



4.30. ábra: A nyírási modulusszal normált telítési folyáshatár és küszöbfeszültség különbségének logaritmus a homológ hőmérséklet logaritmusának függvényében.

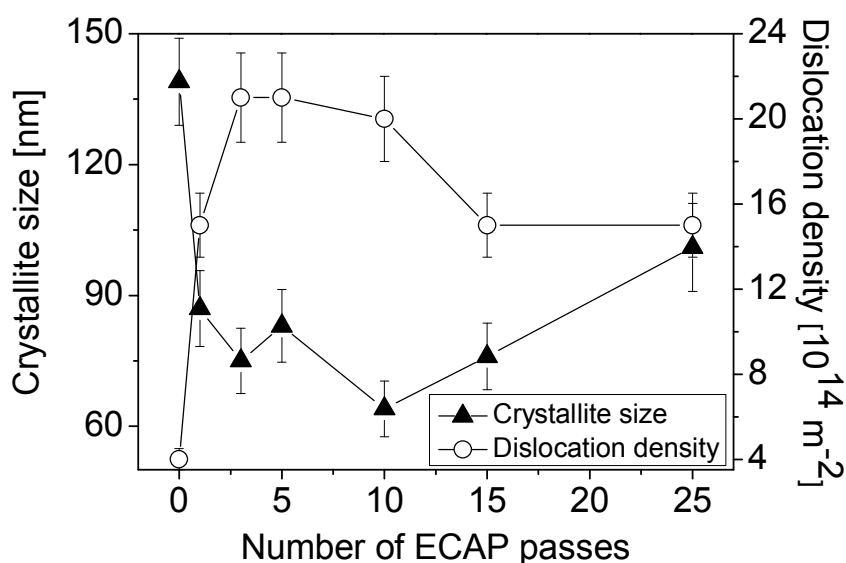
4.3.5. Extrém nagy deformációig alakított Cu mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai [S12]

Megvizsgáltam, hogy milyen mikroszerkezeti változások következnek be, ha a nagymértékű képlékeny deformációt extrém magas deformáció értékig folytatjuk. Ennek érdekében a moszkvai Baikov Intézetben nagy tisztaságú (99,98%) Cu mintákat deformáltunk könyöksajtolással 1, 3, 5, 10, 15 és 25 átnyomásig. A könyökcső geometriája miatt 1 átnyomás $\varepsilon \approx 1,15$ deformáció értéknek felel, így a maximális deformáció $\varepsilon \approx 29$. Az egytengelyű nyújtással meghatározott folyáshatárt és az alakíthatóságot (a törésig bekövetkező deformációt) ábrázoltam az átnyomások számának függvényében a 4.31 ábrán. A folyáshatár 5-10 átnyomás után telítődik, majd hibán belül nem változik a további átnyomások során. Az alakíthatóság már az első átnyomás után rendkívüli mértékben lecsökken a kiindulási állapothoz képest és alacsony értéken marad egészen 10 átnyomásig. Az alakíthatóság csökkenése jól ismert jelenség a nagymértékű képlékeny alakítással előállított ultra-finomszemcsés anyagok esetén (lásd 2.2.1.2. fejezet). Azonban 15 átnyomás után a szilárdság változatlanul magas értéke mellett az alakíthatóság elkezd növekedni és ez folytatódik a 25. átnyomásig.



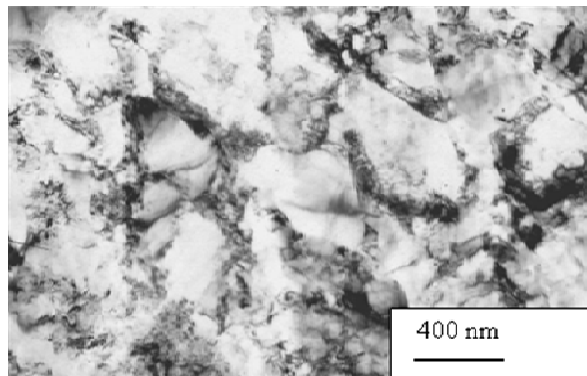
4.31. ábra: Az egytengelyű nyújtással meghatározott folyáshatár és alakíthatóság az ECAP átnyomások számának függvényében.

Az extrém nagy deformációknál tapasztalt alakíthatóság-növekedés magyarázatára meghatároztam a krisztallitméretet és a diszlokációsűrűséget az ECAP átnyomások számának függvényében. A 4.32 ábrán látható, hogy a diszlokációsűrűség és a krisztallitméret kb. 3-5 átnyomás után éri el maximális, illetve minimális értékét. A két mikroszerkezeti paraméter mérési hibán belül nem változik egészen 10 átnyomásig. Azonban 15 átnyomásnál a diszlokációsűrűség lecsökken, sőt 25 átnyomás esetén a krisztallitméret is kisebb mértékben megnő, ami a mikroszerkezet deformáció hatására történő dinamikus megújulását mutatja. A 4.33.a és b ábrák TEM képeit összehasonlítva azt is megállapíthatjuk, hogy a 25. átnyomás után a szemcsehatárok vastagsága is kisebb, mint a telítési mikroszerkezetnek megfelelő 5 átnyomás után. Szerzőtársaim azt is megmutatták, hogy a nagyszögű szemcsehatárok mennyisége is jelentősen megnő 25 átnyomás után [163]. A szemcsehatárok vastagságának csökkenése és a nagyszögű határok mennyiségének növekedése egyensúlyi szemcsehatárok kialakulására utal, amelyekben elsősorban geometriailag szükséges diszlokációk vannak (lásd 54. oldal). Ebből arra következtethetünk, hogy a 10. átnyomás után elsősorban az extrinusz diszlokációk tűntek el a mikroszerkezetből. Az egyensúlyi szemcsehatár-szerkezet kedvez annak, hogy az anyag az akadályoztatott diszlokációsúszás helyett szemcsehatárcúszással deformálódjon, ami megnöveli az anyag alakíthatóságát. Az eredmények azt mutatják, hogy Cu esetén az $\varepsilon \approx 29$ deformáció értékig történő alakítás kedvező kombinációját eredményezi a magas szilárdságnak és a jó alakíthatóságnak, ami növeli az anyag felhasználhatóságát.

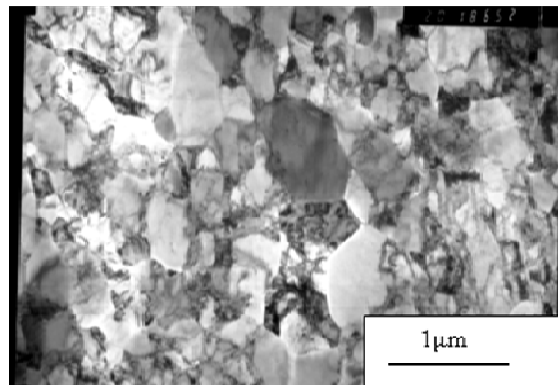


4.32. ábra: A krisztallitméret és a diszlokációsűrűség az ECAP átnyomás számának függvényében.

Érdemes megjegyezni, hogy a szubszemcsehatár szerkezet változásának következtében a Taylor-formulában szereplő α paraméter értéke is változik az átnyomások számának függvényében. Az α értékét meghatároztam a folyáshatárból és a diszlokációsűrűségből a (4.16) egyenlet segítségével és ábrázoltam az átnyomások számának függvényében (4.34 ábra). α értéke monoton növekszik a deformáció növekedésével, ami Hernandez és Gil Sevillano [161] modellszámításai alapján a szubszemcsehatárok keskenyedésével magyarázható (lásd 4.3.4. fejezet). A lecsökkent diszlokációsűrűség mellett változatlan folyáshatár a keskenyebb szemcsehatárok nagyobb szilárdító hatásával (α nagyobb) indokolható.

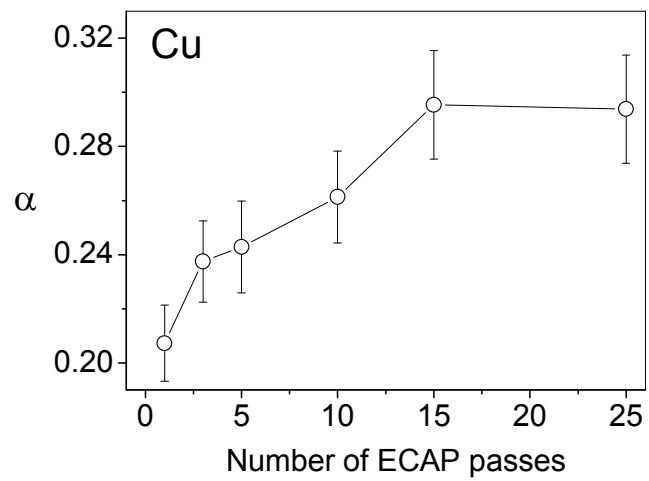


(a)



(b)

4.33. ábra: (a) 5 és (b) 25 átnyomással deformált Cu mikroszerkezetéről készült TEM képek.

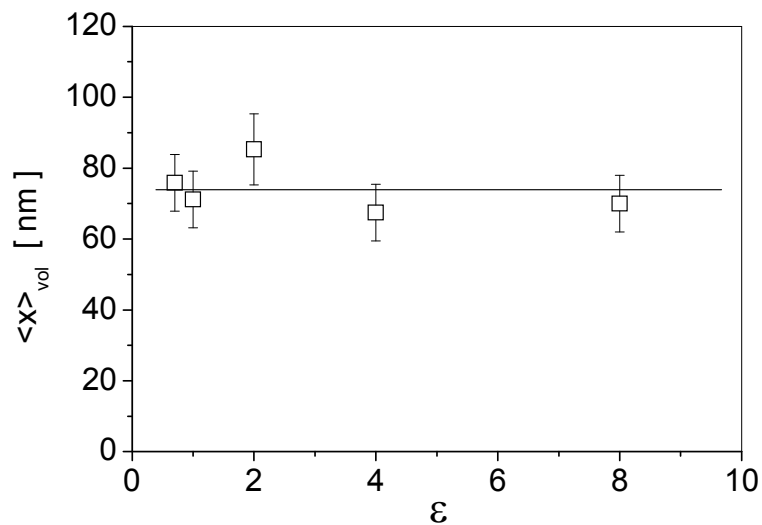


4.34. ábra: A Taylor-egyenletben szereplő α paraméter értékének változása a könyöksajtolás számának függvényében.

4.3.6. Nagymértékű képlékeny deformációval előállított nanokristályos Cu mikroszerkezetének termikus stabilitása [S16,S17]

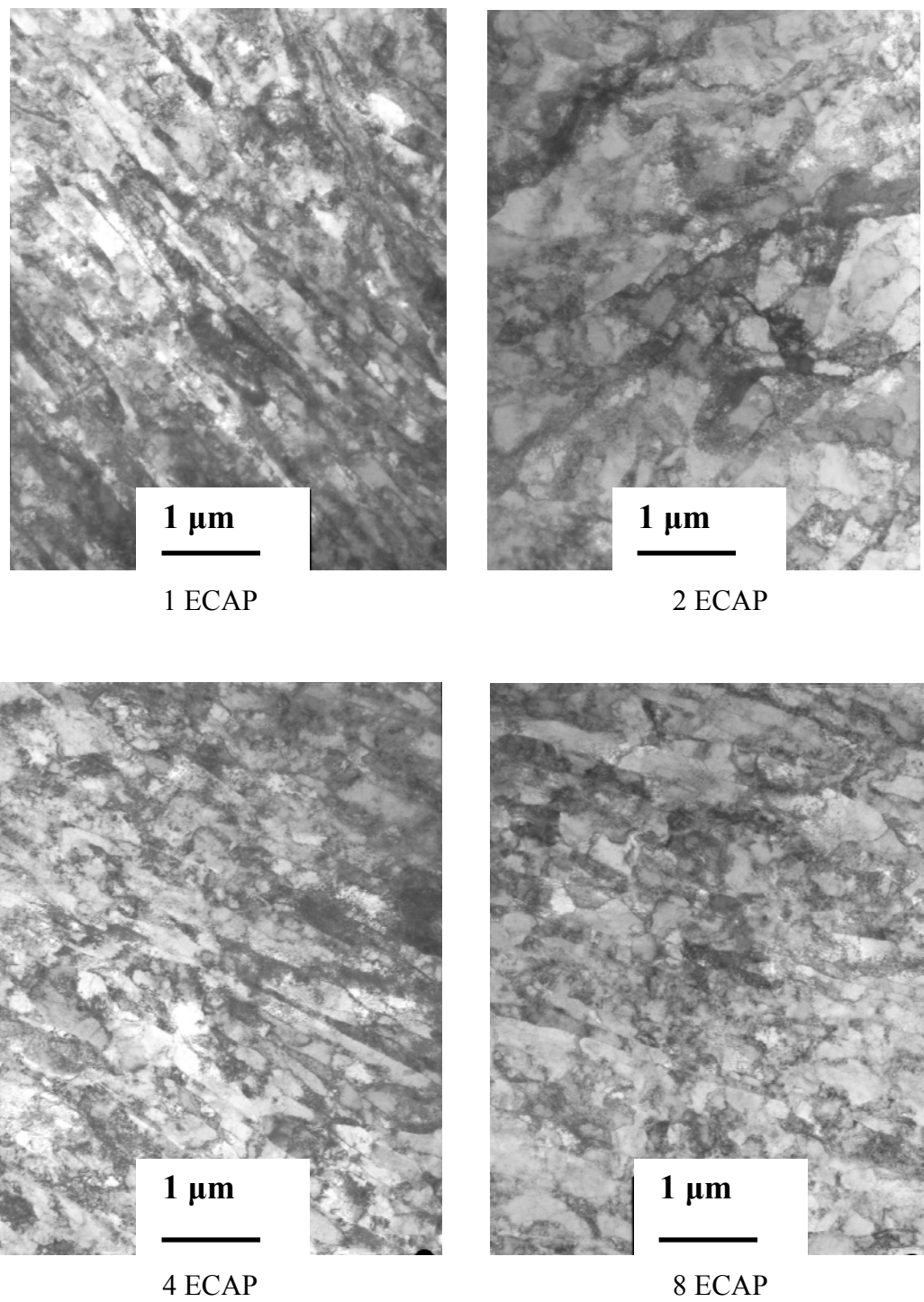
Megvizsgáltuk a könyöksajtolással alakított Cu mikroszerkezetének termikus stabilitását. Ezeket a vizsgálatokat nem az előző fejezetben bemutatott mintasorozaton végeztük el, mert a könyöksajtoló Cu termikus stabilitásának vizsgálata egy másik külföldi kutatócsoporttal (Technische Universität Clausthal, Németország) való együttműködés témája volt. 99,95%-os tisztaságú réz mintát deformáltunk C utas könyöksajtolással 1, 2, 4 és 8 átnyomásig. A deformáció előtt a mintát hőkezeltük 450°C-on 2 óráig azért, hogy jól definiált kiindulási mikroszerkezetet kapjunk. Egy hőkezelt mintát hagyományos összenyomással alakítottunk $\varepsilon=0,7$ deformációig. Ezzel a mintával az volt a célunk, hogy megvizsgáljuk azt, hogy az összenyomással erősen deformált mikroszerkezet paraméterei (pl. a szemcseméret és a diszlokációsűrűség) mennyire illeszkednek a könyöksajtolással különböző mértékig alakított próbatestekre kapott értékekhez. Hasonló vizsgálatot a 4.3.4. fejezetben is bemutattam a tiszta Al és Al3Mg ötvözet esetén.

A 4.35 ábra mutatja, hogy már $\varepsilon=0,7$ deformációnál a krisztallitméret 76 ± 8 nm és ez tovább nem csökken a deformáció növekedésével. A 4.36 ábrán az 1, 2, 4 és 8 átnyomással deformált mintákról készült TEM képek láthatók. A 4.37 ábra a TEM képek alapján meghatározott szemcseméret eloszlást mutatja, és megerősíti azt a megállapítást, hogy a szemcseméret nem változik az átnyomások számának növekedésével. A TEM képekből meghatározott átlagos szemcseméret kb. 200 nm, ami háromszor nagyobb, mint a röntgen vonalprofil analízisből kapott krisztallitméret. Ennek a magyarázatát már a 4.3.1 fejezetben részletesen leírtam. A krisztallitmérettel szemben a diszlokációsűrűség csak $\varepsilon=4$ deformáció értéknél jut telítésbe (4.38 ábra). A krisztallitméret és a diszlokációsűrűség értékei a deformáció függvényében hibán belül megegyeznek az előző fejezetben tárgyalt B_C könyöksajtolási úton alakított Cu mintákra kapottakkal, ami azt mutatja, hogy ezek a mikroszerkezeti paraméterek nem érzékenyek a könyöksajtolás során alkalmazott forgatásra. A diszlokáció-elrendeződési paraméter, M , is monoton csökken, majd $\varepsilon=4$ után már nem változik (4.39 ábra). Az M paraméter csökkenése a diszlokáció szerkezet dipól jellegének fokozódását jelzi. Ezek a megfigyelések megegyeznek az Al ötvözetekre kapott eredményekkel.

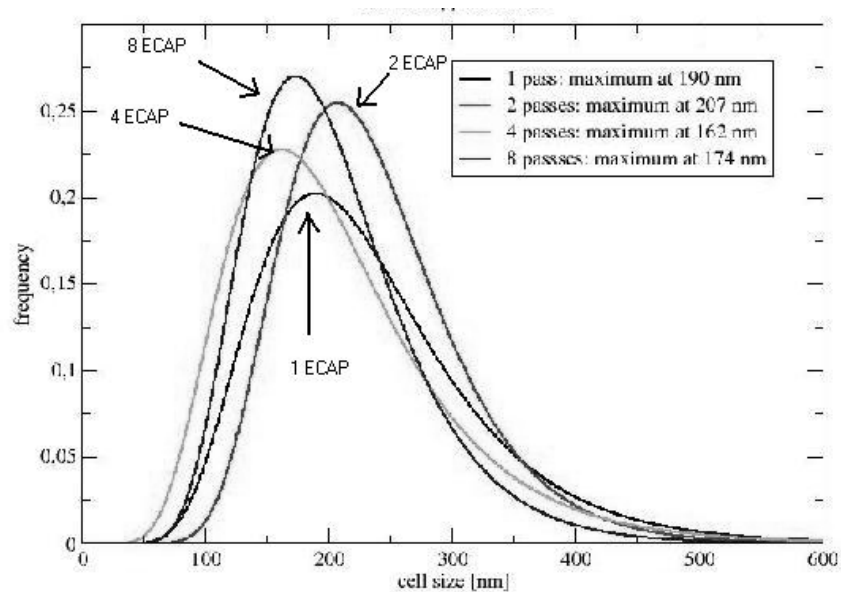


4.35. ábra. Az átlagos krisztallitméret a deformáció függvényében.

A nagymértékű deformációval kapott nanokristályos mikroszerkezet termikus stabilitását a következőképpen vizsgáltuk. Mindegyik mintát differenciális pásztázó kaloriméterben (DSC) felfűtöttük 40 K/perc sebességgel 300 K-ről 750 K-ig. A 4.40 ábra a felfűtés során felszabadult hőteljesítményt mutatja a hőmérséklet függvényében. A kaloriméteres görbén látható exoterm csúcs az ultra-finomszemcsés mikroszerkezet megújulásakor és újrakristályosodásakor felszabadult hőnek felel meg. A deformáció növekedésével az exoterm csúcs alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik el és a csúcs alatti terület, ami a megújulás során felszabadult hőt adja meg, növekszik, de $\epsilon \approx 4$ után ezek a paraméterek már nem változnak. Az exoterm csúcs alatti terület növekedése azzal magyarázható, hogy a deformáció növekedésével a ultra-finomszemcsés mikroszerkezetben tárolt energia növekszik. Ez növeli a mikroszerkezet megújulásának hajtóerejét is, így az új, deformációmentes szemcsék nukleádólása alacsonyabb hőmérsékleten indul meg.

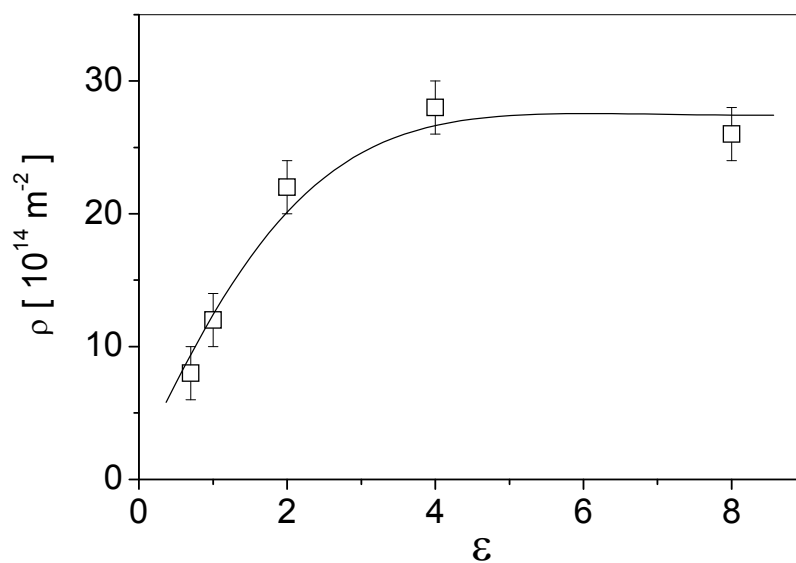


4.36. ábra. A réz mintáról 1, 2, 4 és 8 átnyomás után készült TEM képek. R. Hellmig szíves hozzájárulásával.

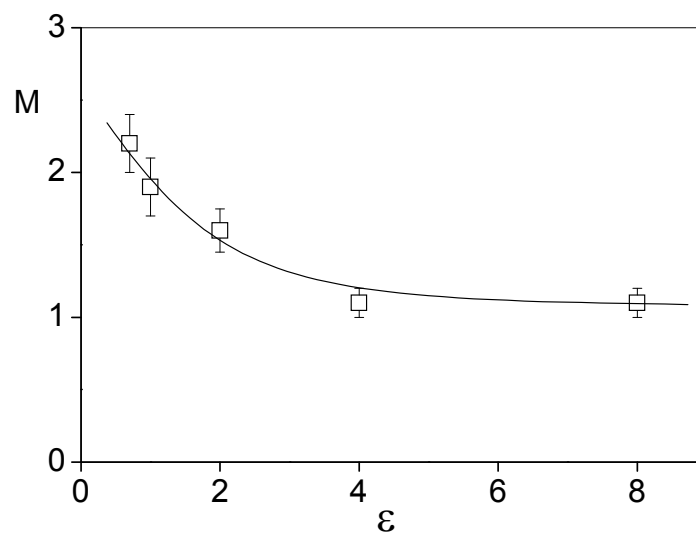


4.37. ábra. Az 1, 2, 4 és 8 átnyomás utáni szemcseméreteloszlás a TEM képek alapján.

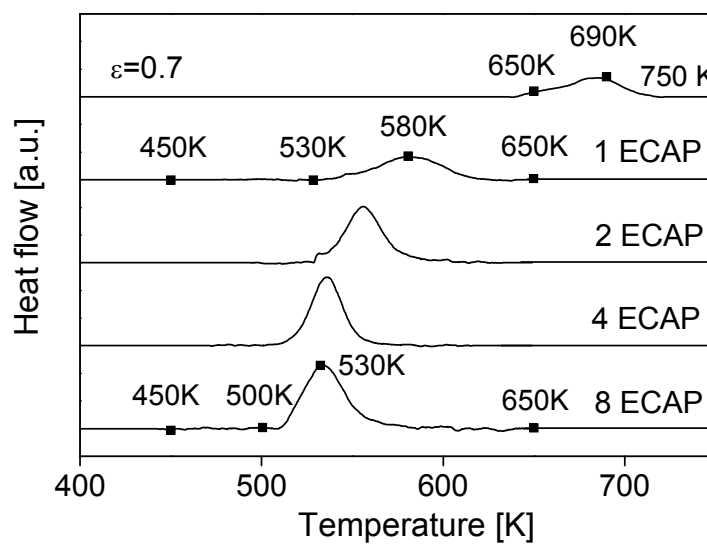
R. Hellmig szíves hozzájárulásával.



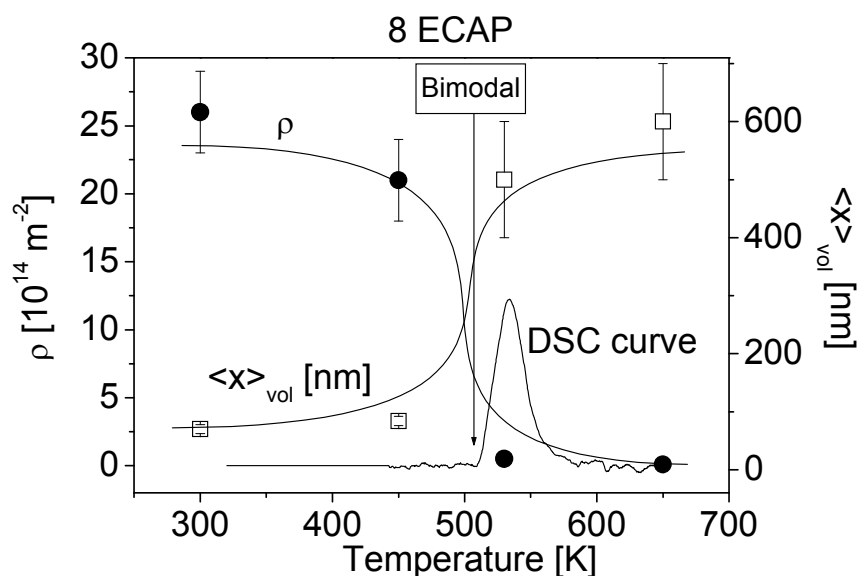
4.38. ábra. A diszlokációsűrűség a deformáció függvényében.



4.39. ábra. A diszlokáció-elrendeződési paraméter a deformáció függvényében.



4.40. ábra. A különböző mértékig deformált Cu minták pásztázó kaloriméteres mérése során felszabadult hőteljesítmény.



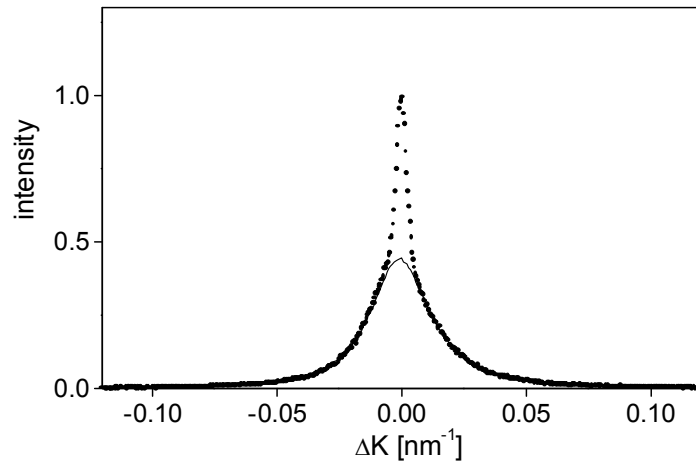
4.41. ábra. A diszlokációsűrűség és a kristallitméret változása a hőmérséklet függvényében a 8 átnyomással deformált minta esetén. A pásztázó kaloriméteres görbe is látható az ábrán. A nyíl a bimodális mikroszerkezet kialakulásának hőmérsékletét mutatja.

A ultra-finomszemcsés mikroszerkezet megújulását megvizsgáltam az $\varepsilon=0,7$; 4 és 8 deformációk esetén. Ehhez a mintákat kaloriméterben felfűtöttük a DSC csúcs elejét, maximumát és végét jellemző hőmérsékletekre 40 K/perc sebességgel, majd onnan nagy sebességgel (200 K/perc) lehűtöttük. Ezeknek a mintáknak a mikroszerkezetét megvizsgáltam röntgen vonalprofil analízissel. A könyöksajtolással 8 átnyomásig deformált mintára kapott eredmények láthatók az 4.41 ábrán. A kristallitméret és a diszlokációsűrűség a mérési hibahatáron belül nem változik a kaloriméteres csúcs elejéig. A csúcs elejének megfelelő hőmérsékleten a mért diffrakciós profilok egy széles és egy keskeny csúcs összegeként állnak elő, így ezeket nem lehet egyetlen elméleti profillal illeszteni. A 4.42 ábrán a körök az 500K-en hőkezelt minta 311 csúcsát mutatják lineáris (4.42.a ábra) és logaritmikus intenzitás skálával (4.42.b ábra). Az utóbbi ábrán a ΔK skála is logaritmikus ($\Delta K = \Delta(2\theta) \cos \theta / \lambda$). A logaritmikus skálájú ábrán az intenzitásnak egy határozott inflexiós pontja van, ami bizonyítja, hogy a mért profil két csúcs összege. A 4.42 ábrán a folytonos vonal a hőkezelés előtti 8-szor átnyomott minta 311 csúcsát mutatja, ami jól illeszkedik az 500 K-en hőkezelt minta profiljára nagy ΔK értékekre. Ez azt mutatja, hogy a szélesebbik profil-komponens megegyezik a hőkezelés előtti csúccsal. Ebből arra

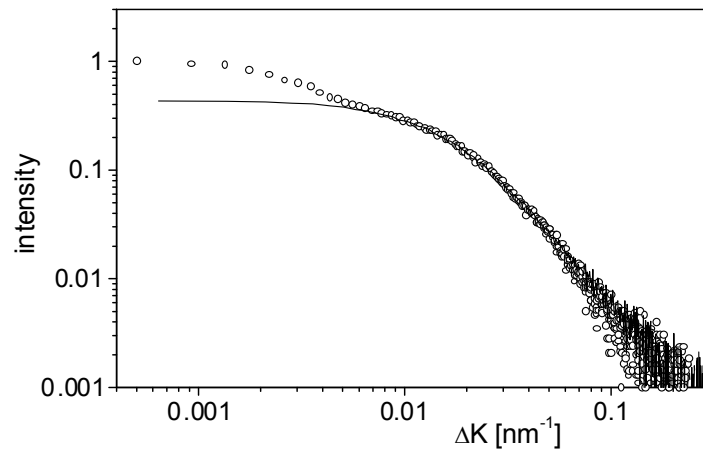
következtethetünk, hogy a DSC csúcs kezdetének megfelelő hőmérsékleten a mikroszerkezet bimodális jellegű, ami annak a következménye, hogy a mikroszerkezet megújulása illetve újrakristályosodása inhomogén módon kezdődik. A mintában vannak megújult/újrakristályosodott szemcsék, amelyek nagyméretűek és kevés diszlokációt tartalmaznak és vannak nem megújult tartományok, amelyek mikroszerkezete nem változott a hőkezelés során. A széles profil-komponens megfelel ezeknek a nem megújult szemcséknek, míg a keskeny komponens az újrakristályosodott szemcséktől származik. Ez a bimodális szemcseszerkezet valószínűleg azért alakul ki, mert a nagymértékben alakított mintában a deformáció inhomogén. Azokban a tartományokban, amelyekben nagy a deformáció, nagyobb a megújulás hajtóereje, így ott alacsonyabb hőmérsékleten indul meg a megújulás/újrakristályosodás.

A bimodális mikroszerkezet kialakulását deformált, majd hőkezelt rézben már korábban is megfigyelték transzmissziós elektronmikroszkóppal [164,165]. Azt tapasztalták, hogy a kisebb mennyiségben jelenlévő nagy szemcsék be vannak ágyazva nanokristályos szemcsékből álló mátrixba. A nagymértékű képlékeny deformációval előállított ultra-fínomszemcsés anyagok egyik gyenge pontja az, hogy a nagy diszlokációsűrűség miatt az anyag nagy alakváltozásra képtelen és már kis deformáció értéknél eltörik. A bimodális mikroszerkezetben az ultra-fínomszemcsés „mátrix” biztosítja a nagy szilárdságot, ugyanakkor a megújult nagy szemcsék növelik az anyag alakíthatóságát [164]. A megújult és a nem megújult tartományok térfogatarányának változtatásával az anyag szilárdsága és alakíthatósága tervezhetővé válik.

A kaloriméteres csúcs maximumának megfelelő hőmérsékleten a vonalprofil ismét jól illeszthető az MWP eljárásban használt elméleti függvényekkel, ami azt mutatja, hogy a megújulás az egész mikroszerkezetre kiterjedt, ezáltal az homogénebbé vált. A krisztallitméret ezen a hőmérsékleten közelítőleg 8-szor nagyobb, a diszlokációsűrűség pedig 50-szer kisebb, mint a hőkezelés előtt. A kaloriméteres csúcs utáni hőmérsékleten az átlagos krisztallitméret 600 nm és a diszlokációsűrűség 10^{13} m^{-2} , ami körülbelül a röntgen vonalprofil analízissel meghatározható értékek határa.



(a)



(b)

4.42. ábra. A 311 diffrakciós csúcs alakja 8 átnyomás után (folytonos vonal) és 500 K-en megállított pásztázó kaloriméteres mérés után (körök) lineáris (a) és logaritmikus (b) intenzitás skálával. A (b) ábrán a ΔK skála is logaritmikus.

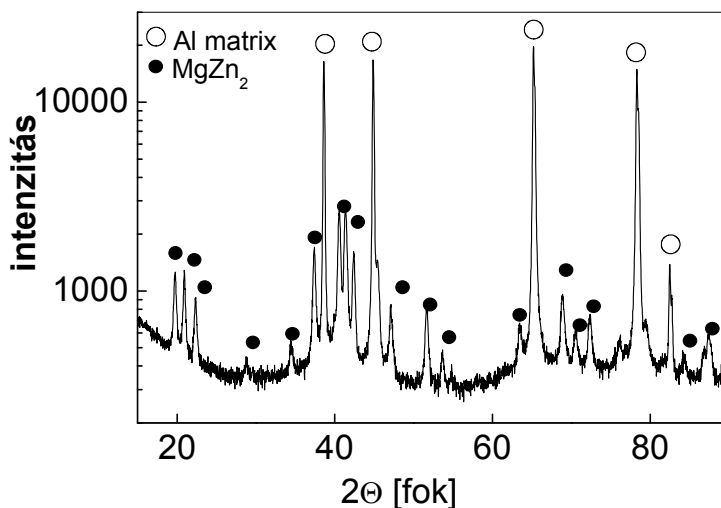
4.3.7. A könyöksajtolás hatása a kiválások fejlődésére Al-Zn-Mg ötvözetekben [S18].

Irodalmi eredmények azt mutatják, hogy a kiválásos ötvözeteken végzett könyöksajtolás nemcsak ultrafinom szemcseszerkezetet eredményez, de jelentős hatással van a mátrixbeli második fázisú részecskék és kiválások méretére és eloszlására is [29,146,166-168]. Ugyanakkor az irodalomban eddig még nem vizsgálták, hogy milyen kiválásszerkezet alakul ki, ha a precipitáció a nagymértékű képlékeny alakítás közben történik

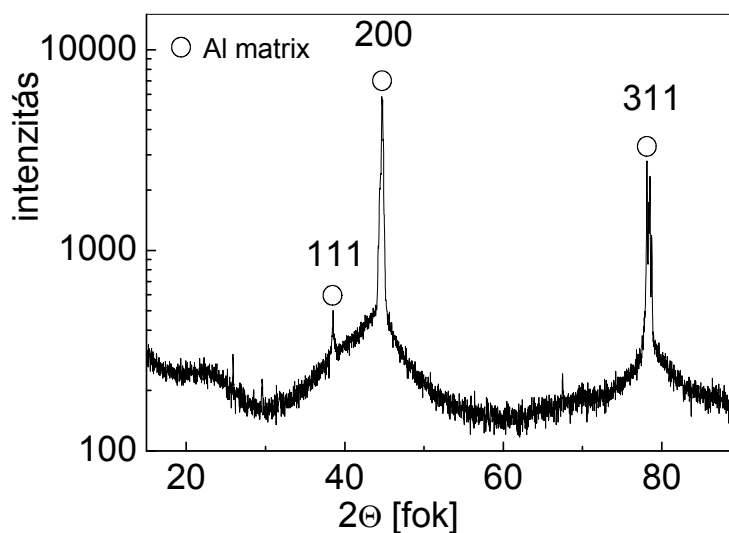
Vizsgálatom célja, hogy túltelített szilárdoldatból kiindulva megmutassam a magas hőmérsékleten végzett könyöksajtolás hatását a kiválásos mikroszerkezetre két különböző Al-Zn-Mg ötvözetben. A könyöksajtolást túltelített szilárd oldatokon végezték el a Kyushu University munkatársai. A magas hőmérsékleten könyöksajtoló minták mikroszerkezetét összehasonlítottam képlékeny deformáció nélkül öregített minták mikroszerkezetével. A vizsgálatokat két különböző összetételű Al ötvözetben végeztem el: Al-4.8Zn-1.2Mg-0.14Zr és Al-5.7Zn-1.9Mg-0.35Cu (súly %). A mintákat először 30 percig oldó hőkezelésnek vetettük alá 743 K hőmérsékleten, majd vízben edzettük, hogy túltelített szilárdoldatot kapjunk. A könyöksajtolást az edzés után néhány percen belül elkezdtük. Mindkét összetételű mintát 473 K hőmérsékleten B_C utat követve nyolc ECAP átnyomásig deformáltuk. Mivel célom az volt, hogy pontosan megismerjem a könyöksajtolás hatását a két ötvözetben lezajló kiválási folyamatokra, ezért az ECAP mintákkal párhuzamosan olyan mintákat is készítettünk, amelyeket a túltelített szilárd oldatból kiindulva, a könyöksajtolásnál alkalmazott hőmérsékleten (473 K) és a nyolcszoros átnyomás idejének megfelelő 30 percig, mesterségesen öregítettünk.

A 4.43 ábra a Al-Zn-Mg-Cu ötvözet, a 4.44 ábra az Al-Zn-Mg-Zr minta keresztmetszetéről készült röntgen-diffraktogramokat mutatja. Mindkét ábrán az (a) jelű részen az ECAP utáni, míg a (b) jelölésű részen az öregítés utáni állapot felvétele látható. Megfigyelhető, hogy a 473 K-en elvégzett könyöksajtolás hatására mindkét ötvözetben az Al-mátrix erős reflexiói mellett megjelennek a hexagonális kristályszerkezetű $MgZn_2$ kiválások (η fázis) csúcsai is. Az η kiválások általában öregítés alatt Guinier-Preston zónákból metastabil η' -fázison keresztül alakulnak ki [169]. Az alumínium mátrixban az η -fázis részecskéi inkoherens kiválások szemben a koherens GP zónákkal és a szemikoherens η' fázissal. η kiválásoktól származó

reflexiók nincsenek a 4.43.b. ábrán, amely az öregített Cu-tartalmú mintáról készült diffraktogramot mutatja. Habár az öregített Al-Zn-Mg-Zr ötvözet diffraktogramján (4.44.b. ábra) megjelennek a MgZn_2 reflexiók, ezek sokkal gyengébbek, mint amiket a könyöksajtolás minta esetén mértünk. Ez azt mutatja, hogy a nagymértékű képlékeny alakítás elősegítette a stabil η kiválások képződését.

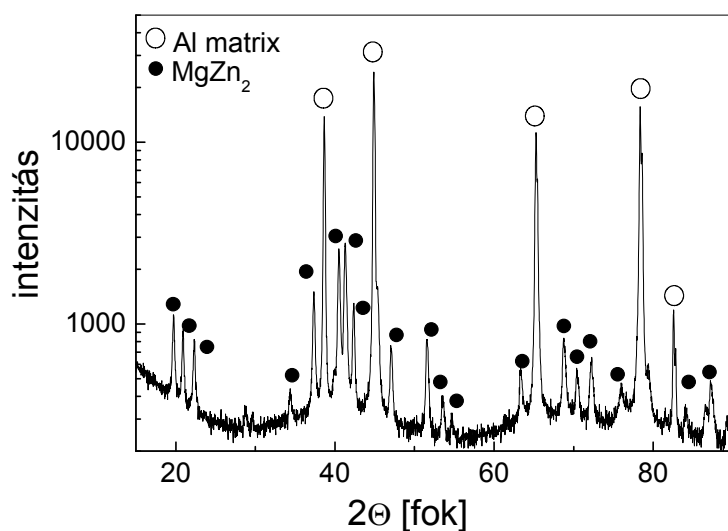


(a)

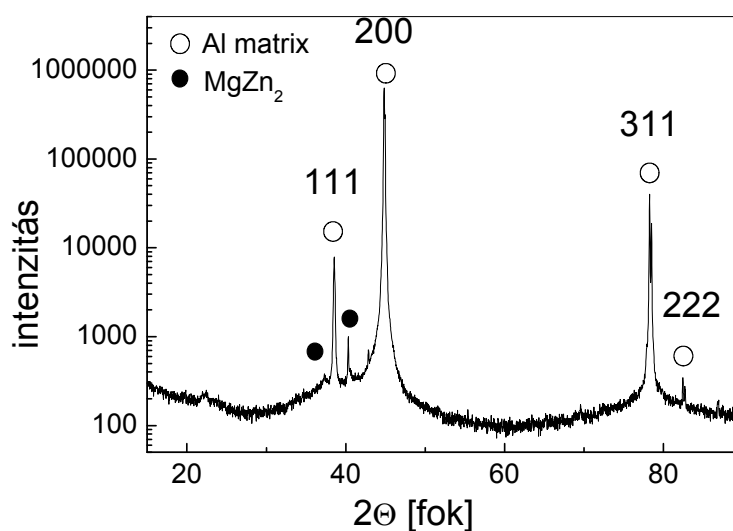


(b)

4.43. ábra. Az Al-Zn-Mg-Cu minta röntgendiffraktogramja (a) könyöksajtolás után, és (b) 473 K hőmérsékletű 30 perces öregítés után (az intenzitás skála logaritmikus).



(a)

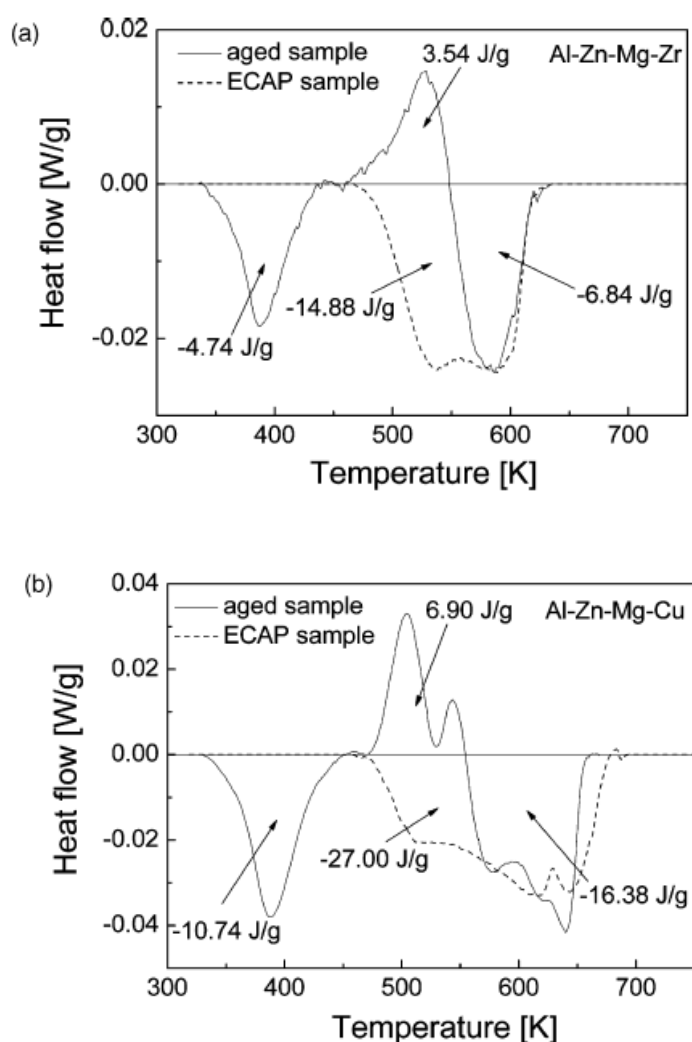


(b)

4.44. ábra. Az Al-Zn-Mg-Zr minta röntgendiffraktogramja (a) könyöksajtolás után, és (b) 473 K hőmérsékletű 30 perces öregítés után (az intenzitás skála logaritmikus).

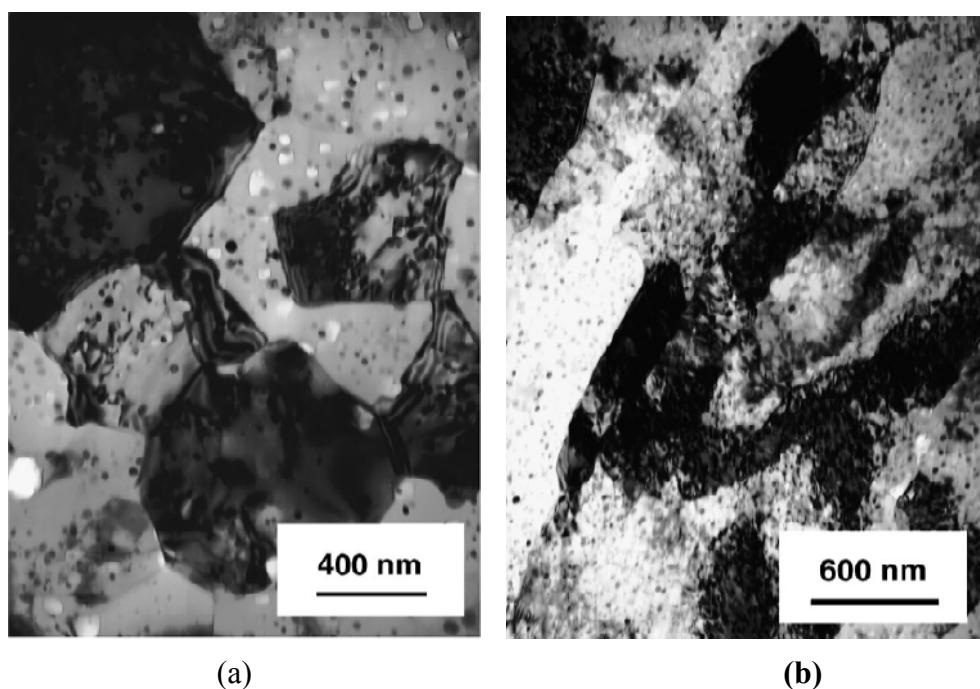
A 4.45 ábrán az Al-Zn-Mg-Zr és az Al-Zn-Mg-Cu összetételű ötvözetek ECAP után, ill. öregítés után mért DSC termogramjai láthatók. Az öregített minták mindegyikénél három jellegzetes, könnyen azonosítható csúcs figyelhető meg. Az első egy endoterm csúcs 330 K és 430 K között, a GP zónák feloldódásának felel meg. A 430 K és 550 K közötti exoterm csúcs η'/η kiválások képződésére utal, az 550 K és 650K közötti második endoterm csúcs pedig a precipitátumok oldódását jelzi. Ezzel

szemben a könyöksajtolással alakított két ötvözet esetében az első két csúcs hiányzik a termogramról, ami azt mutatja, hogy a könyöksajtolás folyamán stabil η kiválásokat tartalmazó szerkezet alakul ki. A DSC csúcsok alatti területek nagysága mind a könyöksajtolás utáni, mind az öregített mintákban kétszer nagyobb az Al-Zn-Mg-Cu ötvözet esetében, mint az Al-Zn-Mg-Zr minták DSC csúcsai alatti területek. A nagyobb átalakulási hő értékek elsősorban a kiválások nagyobb mennyiségével indokolhatók, amit az Al-Zn-Mg-Cu ötvözet magasabb ötvözőelem koncentrációja okoz. Ez az eredmény is alátámasztja azt a röntgendiffrakciós és a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek alapján tett megfigyelést, hogy a magas hőmérsékleti (473 K) könyöksajtolás elősegíti a stabil kiválások képződését.



4.45. ábra: Az Al-Zn-Mg-Zr (a) és az Al-Zn-Mg-Cu (b) ötvözetek 10 K/perc fűtési sebességgel felvett DSC termogramjai

A 4.46 ábra TEM felvételei az Al-Zn-Mg-Zr és az Al-Zn-Mg-Cu ötvözetek könyöksajtolás utáni mikroszerkezetét mutatják.

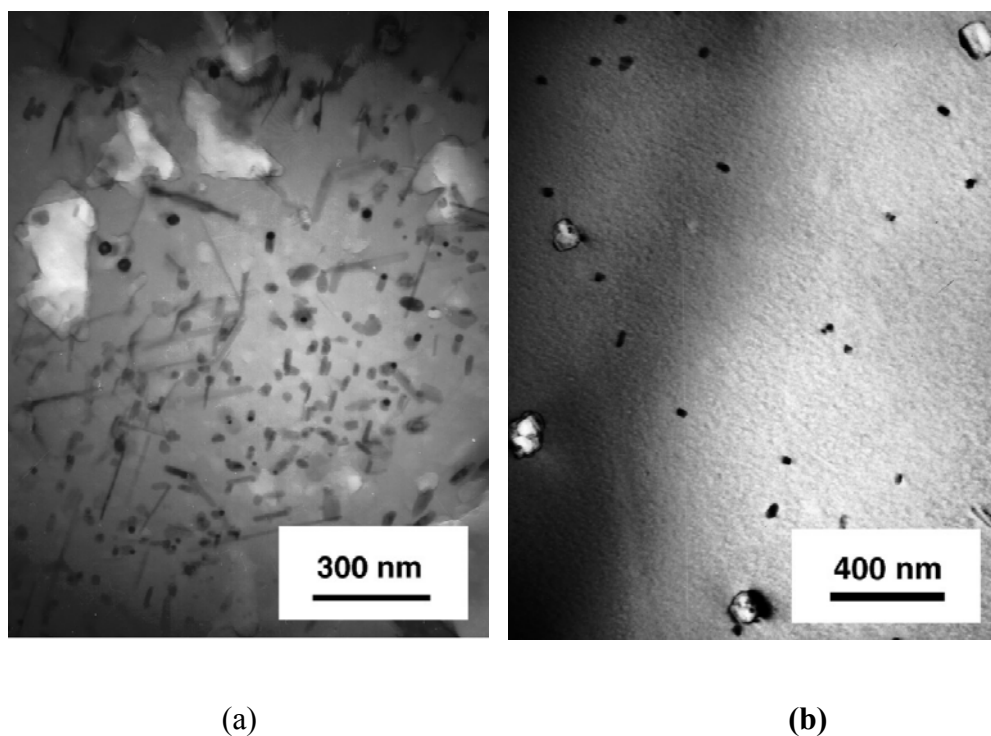


4.46. ábra: A könyöksajtolással alakított Al-Zn-Mg-Cu és Al-Zn-Mg-Zr ötvözetéről készült TEM felvételek. Illy Judit szíves hozzájárulásával.

Az Al-Zn-Mg-Zr ötvözet mátrixa közel ekviaxiális szemcsékből áll, amelyek mérete ~500 nm. A szemcsehatárok nagyszögűek, élesek, határozott vonalvezetésűek. Ezzel szemben az Al-Zn-Mg-Cu ötvözetben igen nagy hányadban találhatók „hullámos” szemcsehatárok, amelyek kevésbé nagy orientációkülönbségű tartományokat választanak el. Az Al-Zn-Mg-Cu ötvözet mátrixának átlagos szemcsemérete ~300 nm, de jelentős számban megfigyelhetők 200-300 nm széles, 500-1000 nm hosszú elnyúlt szemcsék is. Jól látszik, hogy az ECAP során gömb alakú kiválások képződtek. Ezeknek a részecskéknek az átlagos mérete ~30 nm az Al-Zn-Mg-Zr és ~20 nm az Al-Zn-Mg-Cu ötvözetek esetén. A 4.46 ábrán látható TEM felvételek azt mutatják, hogy az Al-Zn-Mg-Zr és az Al-Zn-Mg-Cu ötvözetek mátrixaiban a könyöksajtolás ultrafinom szemcseszerkezetet eredményezett. A 8-szoros könyöksajtolás 473 K-en kisebb szemcseméretet eredményezett a Cu-tartalmú ötvözet mátrixában, mint a Zn-tartalmú mintában. Ez a finomabb eloszlású kiválásszerkezettel magyarázható, amely a szemcsehatárookra nagyobb rögzítő hatással van az Al-Zn-Mg-Cu ötvözetben, ami

megakadályozza a szemcseszerkezet megújulását a magas hőmérsékletű könyöksajtolás során.

A 4.47.a ábra TEM felvételén az öregített Al-Zn-Mg-Zr ötvözet mikroszerkezete látható. Az öregített Al-Zn-Mg-Zr ötvözet gömb alakú és pálcikaszerű kiválásokat egyaránt tartalmaz a szemcsék belsejében. A gömb alakú szemcsék mérete ~ 30 nm, míg a pálcikák szélessége ~ 10 - 30 nm, a hosszuk ~ 50 - 200 nm között változik. A 4.47.b ábrán látható, hogy az öregített Al-Zn-Mg-Cu ötvözetben a kiválások részaránya kicsi, ami indokolja az MgZn_2 reflexiók hiánya a 4.43.b ábra röntgen-diffraktogramjáról. A TEM felvételek, összhangban a röntgendiffrakciós eredményekkel, azt mutatják, hogy a könyöksajtolás elősegíti a kiválási folyamatokat.



4.47. ábra: A 473 K hőmérsékleten 30 percig öregített Al-Zn-Mg-Zr és Al-Zn-Mg-Cu ötvözetekről készített TEM felvételek. Illy Judit szíves hozzájárulásával.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a magas hőmérsékleten végzett könyöksajtolás nemcsak a kiválási folyamatok kinetikáját befolyásolja, hanem jelentős hatással van az η kiválások alakjára is. A 4.47.a ábrán látható, hogy az öregített Al-Zn-Mg-Zr minta pálcikaszerű kiválásokat tartalmaz, azonban ilyenek nincsenek a könyöksajtolással deformált ötvözetekben. Érdekes összevetni ezeket a megfigyeléseket egy nem régen megjelent munkával, amelyben egy kereskedelmi Al-Zn-Mg-Cu (Al-7075) ötvözetet szobahőmérsékleten könyöksajtoltak, majd 30 napig

szobahőmérsékleten öregítették és végül kaloriméterben a mintát 10 K/min sebességgel felmelegítették 473 K-ig, majd gyorsan lehűtötték [170]. Ez az eljárás különbözik az általam alkalmazott módszertől, amelyben a könyöksajtolás 473 K hőmérsékleten történt, így a nagymértékű képlékeny deformáció és a kiválási folyamat egyetlen lépésben ment végbe. Az irodalomban leírt, egymás után alkalmazott könyöksajtolás és magas hőmérsékletű öregítés pálcikaszerű kiválások képződéséhez vezetett [170], míg a jelen kísérletben lényegében csak gömbszerű részecskék voltak kimutathatók (4.46.a ábra). A pálcikaszerű részecskék hiánya a dinamikus öregítési folyamattal magyarázható. Ennek során először szemikohereus η' kiválások alakulnak ki a könyöksajtolás korai szakaszában az $\{110\}$ síkok mentén. Az $\{111\}$ síkokban mozgó diszlokációk ezeket kisebb részecskékre vágják szét. Ezekből alakulnak ki a könyöksajtolás későbbi szakaszában a kicsi, gömb alakú η kiválások.

A két könyöksajtolással alakított ötvözet esetén megvizsgáltam mind a mátrix, mind pedig az η kiválások mikroszerkezetét röntgen vonalprofil analízissel. Az MgZn_2 fázis esetén a felharmonikus reflexiók szélessége hibán belül megegyezett, amiből arra következtettem, hogy a deformációs vonalszélesedés elhanyagolható, így a vonalprofil analízisből csak a kiválások krisztallitméretét határoztam meg, amit a 4.5 táblázat tartalmaz. A 4.5 táblázatból látható, hogy a TEM felvételekből az η kiválásokra meghatározott szemcseméreték hibán belül megegyeznek a röntgen vonalprofil analízissel kapott krisztallitméretekkel, következésképpen az MgZn_2 kiválások szubszerkezet nélküli egykristályok. Ez utóbbi megfigyelés azt mutatja, hogy a könyöksajtolás során az η részecskéket nem vágják át a mozgó diszlokációk, hanem helyette mozgásuk során megkerülik azokat, és az ún. Orován mechanizmussal haladnak tovább. Ezt az is alátámasztja, hogy könyöksajtolat minták TEM felvételein (4.46 ábra) nem látható átvágott kiválás. Ez a következtetés teljesen összhangban van az η -részecskék és az Al-mátrix jól ismert inkoherenciájával [171]. A mátrixra röntgen vonalprofil analízissel meghatározott átlagos kristályszemcseméretet és diszlokációsűrűséget a 4.5 táblázatban tüntettem fel.

A 4.5 táblázat adatait tekintve, látható, hogy a TEM felvételek alapján a mátrixban meghatározott átlagos szemcseméret értékek (~300-500 nm) hozzávetőlegesen háromszor nagyobbak a röntgendiffrakciós vonalprofil analízis alapján kapott ~119-165 nm átlagos krisztallitméret értékeknél. A kétféle módszerrel meghatározott szemcseméret közötti különbséget nagymértékű képlékeny

deformációval előállított finomszemcsés anyagokban már korábban diszkutáltam (lásd. 4.3.1 fejezet).

4.5. táblázat: A TEM felvételek alapján kapott szemcseméret (d_{TEM}), a vonalprofil analízissel meghatározott átlagos krisztallitméret ($\langle x \rangle_{area}$), és diszlokációsűrűség (ρ) továbbá a folyáshatár (σ_y) a könyöksajtolt Al-Zn-Mg-Zr és az Al-Zn-Mg-Cu ötvözetekre.

ötvözet	fázis	d_{TEM} [nm]	$\langle x \rangle_{area}$ [nm]	ρ ($10^{14} m^{-2}$)	σ_y (MPa)
Al-Zn-Mg-Zr	mátrix	500±70	165±15	3.2±0.4	290±10
	MgZn ₂	30±4	30±3	–	
Al-Zn-Mg-Cu	mátrix	300±50	119±14	3.4±0.4	380±10
	MgZn ₂	20±3	22±3	–	

A könyöksajtolással alakított minták folyáshatárát a Vickers keménység egyharmadaként határoztam meg és 290±10 MPa-t kaptam az Al-Zn-Mg-Zr ötvözetre és 380±10 MPa-t az Al-Zn-Mg-Cu ötvözet esetében. A 4.3.3 fejezetben megmutattam, hogy a szobahőmérsékleten végzett könyöksajtolás után a tiszta alumíniumra mért folyáshatár jól egyezik a diszlokációsűrűségből a Taylor-összefüggéssel számolható értékkel. A különféle szilárdító hatások lineáris additivitását feltételezve a kiválások keményedés egy újabb tagot eredményez a folyáshatárt (σ_y) megadó formulában [172]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \alpha M^T G b \rho^{1/2} + 0.85 M^T \frac{G b \ln(x/b)}{2\pi(1-x)}, \quad (4.20)$$

ahol x a kiválások átlagos mérete, l a kiválások közötti távolság. A (4.20) egyenlet harmadik tagja az ötvözetben jelenlévő, nem átvágható részecskék által okozott folyásfeszültség növekményt adja meg [172]. A folyáshatárt megadó (4.20) formulában szereplő második és harmadik tag kiszámítható a TEM felvételekből meghatározott x és l értékek és a röntgen vonalprofil analízissel kapott ρ diszlokációsűrűség segítségével. A TEM felvételek alapján az Al-Zn-Mg-Zr minta esetében a kiválások közötti l távolság ~120 nm, az Al-Zn-Mg-Cu mintában pedig ~80 nm. A σ_0 értéke a tiszta alumíniumon

végzett mérések alapján 20 MPa [S9]. A folyáshatár meghatározásánál ezt az értéket használtam, mert az általam vizsgált ötvözetekben az ötvözők nagy része a kiválásokban található. Ezt támasztja alá, hogy a röntgendiffraktogramok alapján meghatározott mátrix-rácsparaméter hibán belül megegyezik a tiszta alumíniuméval.

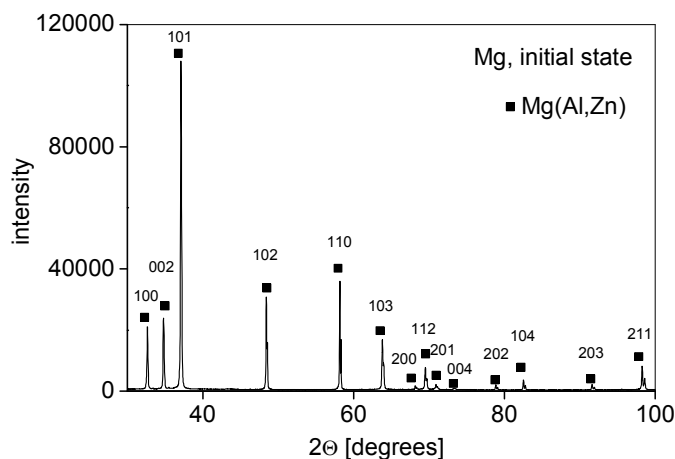
A folyáshatárnak a diszlokációsűrűségtől származó járuléka, amelyet a (4.20) összefüggés második tagja fejez ki az Al-Zn-Mg-Zr ötvözetre ~ 133 MPa, míg az Al-Zn-Mg-Cu ötvözetre ~ 137 MPa. Ezek egymáshoz nagyon közeli értékek, mert a két ötvözetben a diszlokációsűrűségek eltérése kicsi (lásd 4.5 táblázat). A diszlokáció-kiválás kölcsönhatást leíró tag az Al-Zn-Mg-Zr ötvözetre ~ 156 MPa, míg az Al-Zn-Mg-Cu minta esetén ~ 214 MPa. A különbséget a két ötvözetben lévő kiválások méretének és távolságának eltérése okozza. A (4.20) összefüggésből következik, hogy az olyan nem átvágható részecskékre, mint amilyenek az η fázisú kiválások, a kiválás méretének (x) növekedése és a közöttük lévő távolság (l) csökkenése növeli a diszlokációk mozgását akadályozó hatást. A (4.20) formulából kitűnik, hogy a részecskék távolságának csökkenése nagyobb folyáshatár növekedést okoz, mint a kiválások méretének ugyanolyan arányú növekedése. Mind a kiválások átlagos mérete, mind az η részecskék közötti távolság kisebb az Al-Zn-Mg-Cu ötvözetben, mint az Al-Zn-Mg-Zr mintában (mindkettő kb. kétharmados faktorra), ezért a Cu-tartalmú ötvözet kiválások szerekezete nagyobb keményítő hatású. A (4.20) összefüggésben szereplő három keményedési komponens összegének megfelelően a teljes folyáshatár $\sim 309 \pm 20$ MPa az Al-Zn-Mg-Zr és $\sim 371 \pm 25$ MPa az Al-Zn-Mg-Cu ötvözetek esetében. Ezek a számolt eredmények jól egyeznek a keménységmérésből kapott értékekkel, amelyek 295 ± 10 MPa az Al-Zn-Mg-Zr és 380 ± 10 MPa az Al-Zn-Mg-Cu mintákra (lásd 4.5 táblázat).

4.3.8. A nagymértékű képlékeny deformációval előállított ultra-finomszemcsés szerkezetű AZ91 Mg-ötvözet mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai [S19]

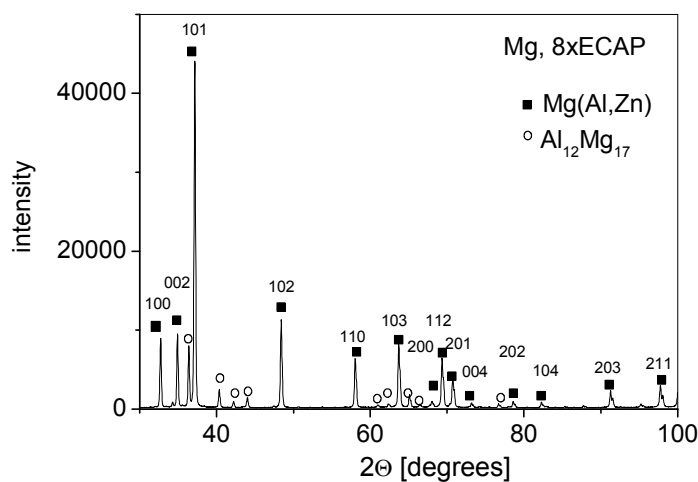
A magnézium alapú ötvözetek a gépjárműipar fontos alapanyagai elsősorban a szilárdság és a sűrűség kedvező aránya miatt. Kutatási célom az volt, hogy megvizsgáljam milyen mikroszerkezeti változások következnek be a kiválásosan keményedő AZ91 Mg-ötvözetben a könyöksajtolás hatására és ez hogyan befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat. A könyöksajtolást a prágai Károly Egyetem munkatársai végezték el. Az AZ91 ötvözet kémiai összetételét a 4.6 táblázat mutatja. Ebben az anyagban a legnagyobb mennyiségben jelen lévő ötvöző elemek az Al és a Zn. A kiindulási mintát először 413°C-on 18 órás oldó hőkezelésnek vetettük alá. A hőkezelés hatására szilárdoldat keletkezett, amit a 4.48.a ábra röntgendiffraktogramja is bizonyít. A kiindulási mintát 8-szor könyöksajtoltuk 270°C-on. A magas hőmérséklet választásának oka, hogy alacsony hőmérsékleten a hexagonális kristályszerkezetű ötvözet rideg, ami a minta töréséhez vezethet a könyöksajtolás során. A 4.48.b ábrán a könyöksajtolás után készült röntgendiffraktogram azt mutatja, hogy a magas hőmérsékletű alakítás alatt $Mg_{17}Al_{12}$ kiválások keletkeztek. A nagymértékű képlékeny alakítás jelentős hatással van a kiválások alakjára. 4-szeres könyöksajtolás után megállítottuk az alakítást és megvizsgáltuk a minta kevésbé deformált, a könyökcsoóból elsőként kiérkező „orr-résében” a kiválásos szerkezetet. A 4.49.a ábrán látható SEM kép mutatja, hogy a magashőmérsékletű ECAP során keletkezett rúd alakú kiválások összetöredeztek. A 4.49.b ábra alapján megállapíthatjuk, hogy a 8-szoros könyöksajtolás után a kiválások egyenletes eloszlásúak és gömbszerű alakkal rendelkeznek.

4.6. táblázat – A könyöksajtolott AZ91-es magnéziumötvözetek kémiai összetétele

Al wt. %	Zn wt. %	Mn wt. %	Si wt. %	Fe wt. %	Cu wt. %	Ni wt. %	Be ppm	Mg wt. %
9.1	0.88	0.18	0.01	0.0045	0.0011	0.0007	2.08	89.81



(a)

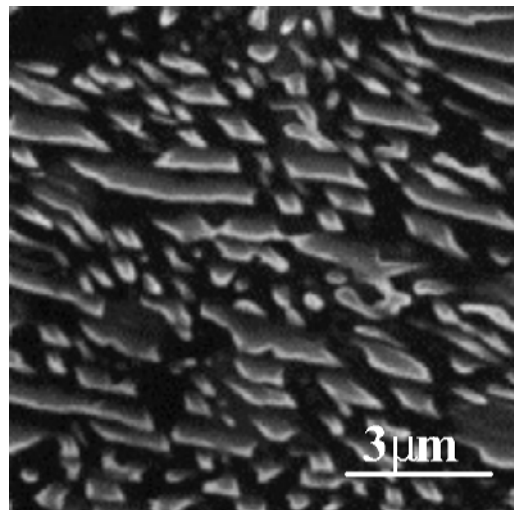


(b)

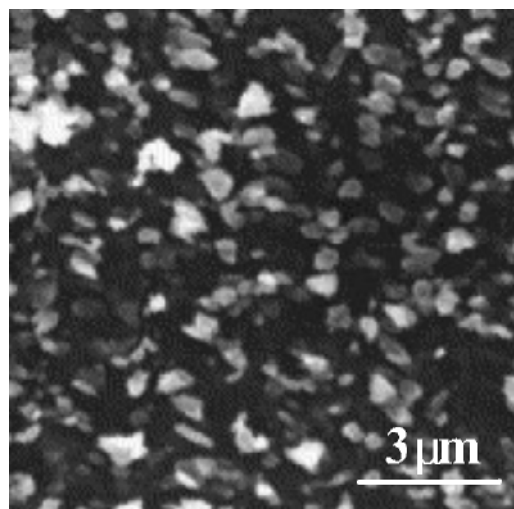
4.48. ábra: A kiindulási állapotról (a) és a 8-szoros könyöksajtolás után (b) készült röntgendiffraktogramok.

A röntgenvonalprofilok kiértékelése azt mutatta, hogy 8 ECAP alakítás hatására a mátrix kiindulási 560 ± 60 nm-es kristallitmérete 97 ± 10 nm-re csökkent, míg a diszlokációsűrűség $(0.4 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ értékről $(2.0 \pm 0.3) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ -re növekedett. A diszlokációtípusok részaránya a kiindulási állapotban: 80 ± 8 % <a>-típusú, 10 ± 7 % <c>-típusú és 10 ± 7 % <c+a>-típusú. A diszlokációtípusokra kapott megoldás-intervallumok szélességét a megadott hibahatárokból vettem figyelembe (lásd 4.1 fejezet). A 270°C -on történt könyöksajtolás után a diszlokációk aránya: 57 ± 2 % <a>-típusú, 2 ± 2 % <c>-típusú és 41 ± 2 % <c+a>-típusú. A diszlokációk túlnyomó többsége <a>-típusú, ami azzal indokolható, hogy a három típus közül ezeknek a diszlokációknak van a legkisebb Burgers-vektoruk, azaz ezek rendelkeznek a legkisebb sajátenergiával. A könyöksajtolás során nagyszámú <c+a>-típusú diszlokáció is keletkezett, aminek az

oka, hogy a könyöksajtolás magas hőmérsékleten történt. Szobahőmérsékleten a $\langle c+a \rangle$ -típusú, piramidális síkon csúszó diszlokációk mozgásához szükséges kritikus csúsztatófeszültség sokszorosa a bazális síkban mozgó $\langle a \rangle$ -típusú diszlokációkéhoz képest [173]. Ugyanakkor a piramidális síkon a $\langle c+a \rangle$ -típusú diszlokációk mozgásához szükséges kritikus csúsztatófeszültség a növekvő hőmérséklettel csökken [173], ezért a $\langle c+a \rangle$ -típusú diszlokációkat kibocsátó források könnyebben működnek. Ezzel magyarázható, hogy a magas hőmérsékleti könyöksajtolás során növekedett a $\langle c+a \rangle$ -típusú diszlokációk részaránya.



(a)

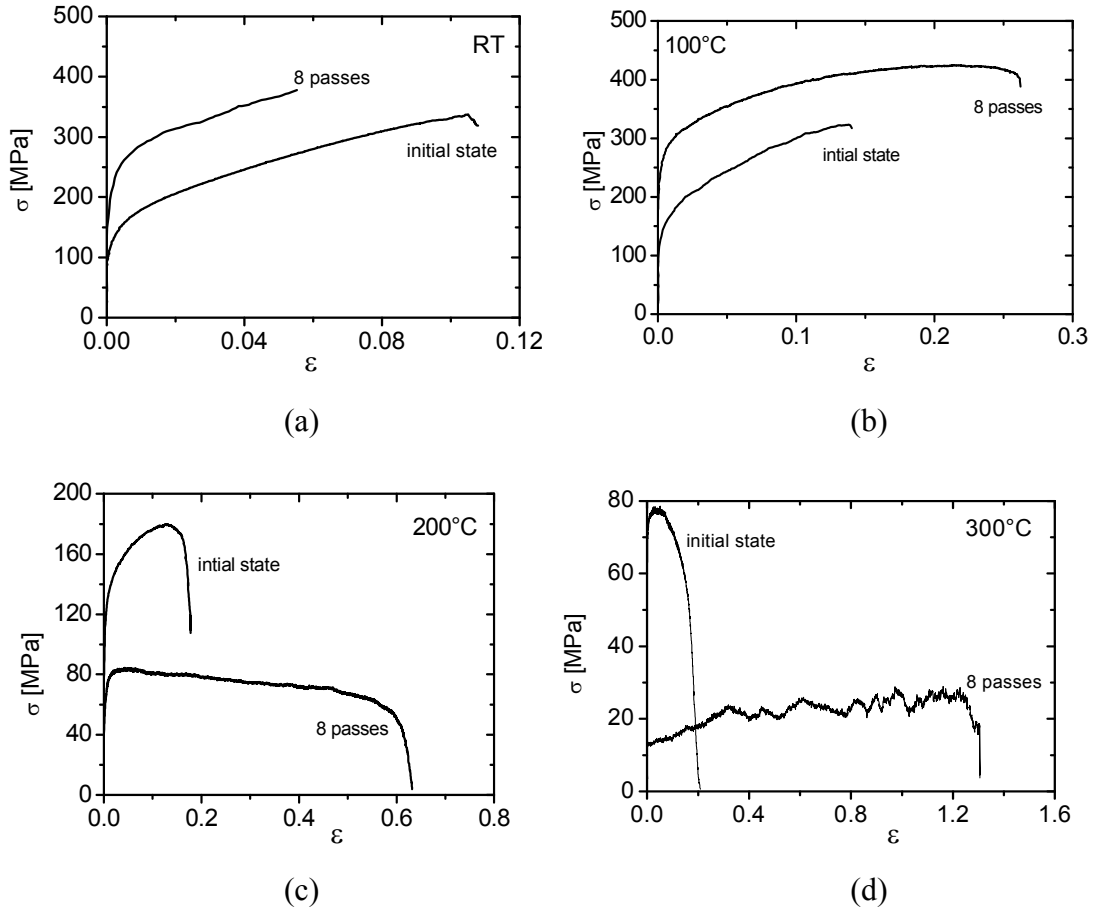


(b)

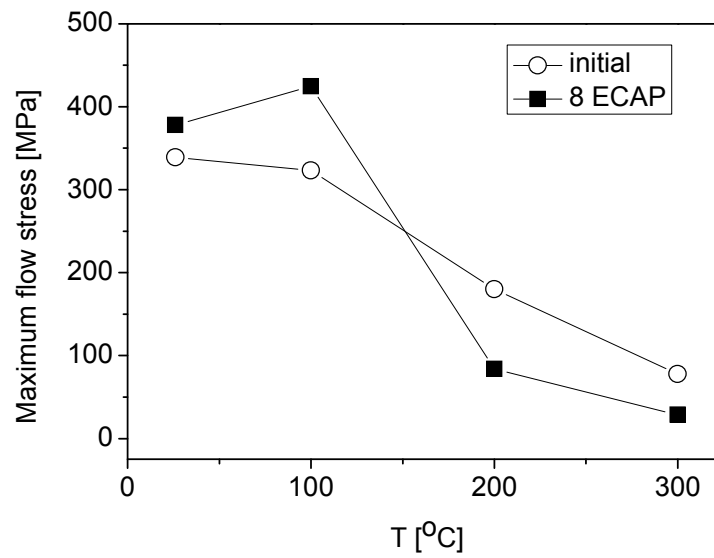
4.49. ábra: A kiválósos mikroszerkezetről készült SEM képek a 4-szeresen könyöksajtolt minta kevésbé deformált „orr-részában” (a) és a 8-szoros ECAP után a minta belsejében (b). Máthis K. szíves hozzájárulásával.

A könyöksajtoló Mg ötvözet folyáshatárát és alakíthatóságát (a törésig elért deformációt) különböző hőmérsékleten egytengelyű nyújtással vizsgáltuk. A valódi feszültség – valódi deformáció görbék a 4.50 ábrán láthatók, míg az ezekből meghatározott maximális folyásfeszültség és maximális deformáció (alakíthatóság) értékeket a hőmérséklet függvényében a 4.51 ábrán tüntettem fel. Alacsony hőmérsékleten (szobahőmérsékleten és 100°C-on) a maximális folyásfeszültség nagyobb a 8-szorosan könyöksajtoló anyagra, mint a kiindulási mintára, ami azt mutatja, hogy a könyöksajtoló anyagban a kiválások, a nagyobb kezdeti diszlokációsűrűség és a kisebb szemcseméret keményítő hatása nagyobb, mint a kiindulási anyagban a szilárdoldatos keményedés. A kiindulási anyag jobb alakíthatósága azzal magyarázható, hogy abban nincsenek kiválások. A nehezen átvágható kiválások mentén a diszlokációk feltorlódnak és feszültségterük révén repedések kialakulását eredményezik a kiválás és a mátrix határán.

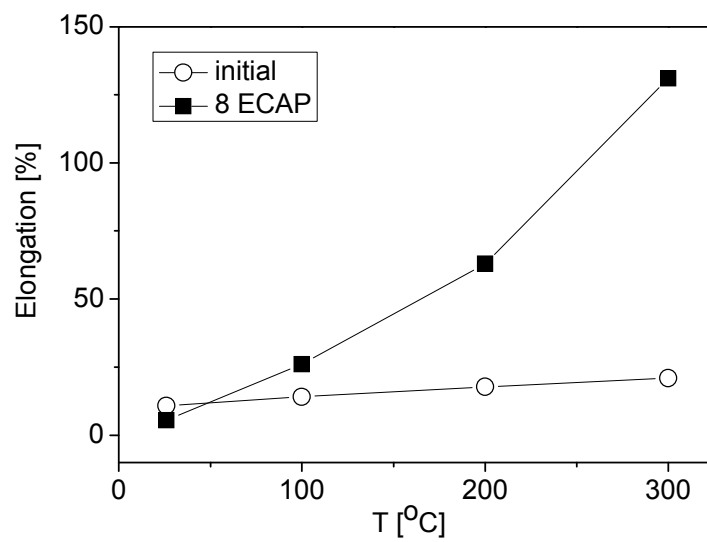
A magas hőmérsékleten (200 és 300°C-on) könyöksajtoló minta kisebb szilárdsággal és nagyobb alakíthatósággal rendelkezik, mint a kiindulási anyag. Ennek az az oka, hogy a magas hőmérsékleti könyöksajtolás során az AZ91 ötvözetben képződött rúd alakú kiválások széttöredeznek az ECAP deformáció hatására, így magas hőmérsékleten nem akadályozzák a diszlokációk annihilálódását, ami jó alakíthatóságot eredményez. Ez a dinamikus megújulási folyamat eredményezi azt, hogy a 8-szorosan könyöksajtoló minta magas hőmérsékleti nyújtása után mért diszlokációsűrűség sokkal kisebb, míg a krisztallitméret sokkal nagyobb, mint az alacsony hőmérsékleti nyújtás után (4.52 ábra). A kiindulási anyag magas hőmérsékleti nyújtása során a $Mg_{17}Al_{12}$ kiválások szintén kialakulnak és hosszúk rúd alakjuk miatt hatékonyan akadályozzák a diszlokációszerkezet megújulását, ami kisebb alakíthatóságot eredményez. A könyöksajtoló minta alakíthatóságát növeli a kis szemcseméret is, hiszen minél kisebb a szemcseméret annál könnyebben indul meg a szemcsehatárcsúszás, amely jelentősen növeli az anyag alakíthatóságát. A könyöksajtoló minta alakíthatósága 300°C-on meghaladja a 100%-ot, ami szuperképlékeny alakváltozást jelent. A könyöksajtoló anyag a legkedvezőbb tulajdonság-kombinációt 100°C-on mutatja, ahol nagyobb szilárdsággal és ugyanakkor jobb alakíthatósággal rendelkezik, mint a kiindulási minta.



4.50. ábra: Egytengelyű nyújtással kapott valódi feszültség – valódi deformáció görbék a kiindulási és a 8-szoros könyöksajtólással alakított mintákra. A nyújtást szobahőmérsékleten (a), 100 °C-on (b), 200 °C-on (c) és 300 °C-on (d) végeztük. Máthis K. szíves hozzájárulásával.

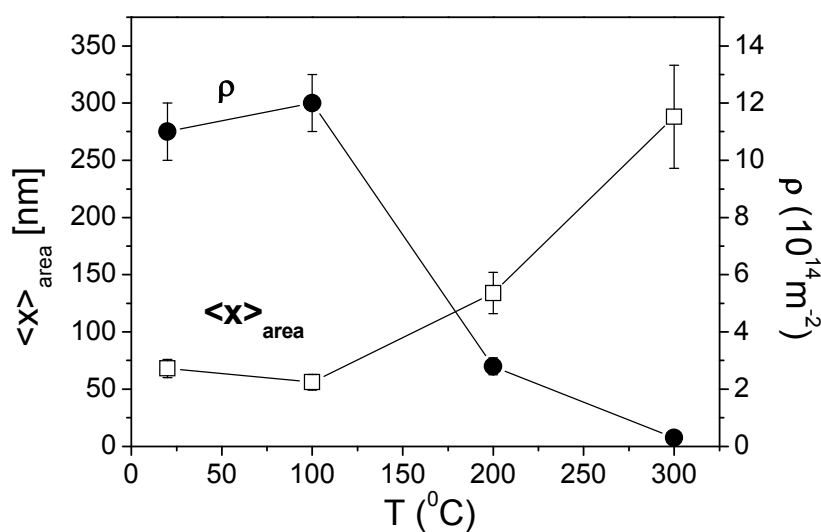


(a)



(b)

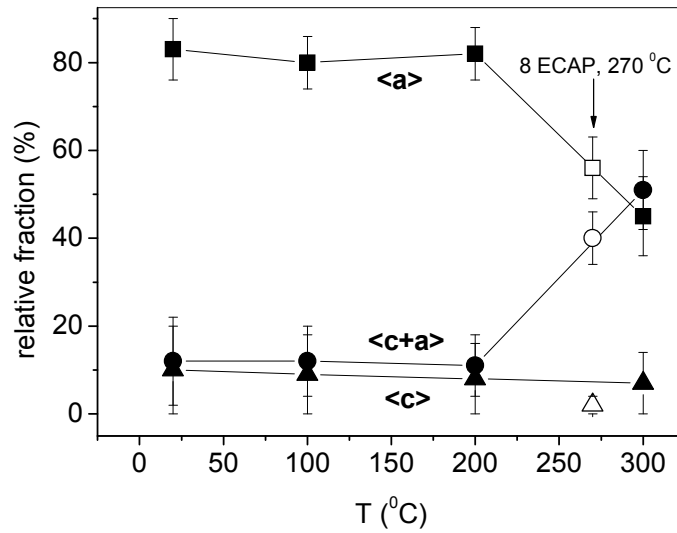
4.51. ábra: A maximális folyásfeszültség (a) és az alakíthatóság (b) különböző hőmérsékleten a kiindulási és a 8-szor könyöksajtoló mintákra. Máthis K. szíves hozzájárulásával.



4.52. ábra: A nyújtóvizsgálat után mért kristallitméret és a diszlokációsűrűség.

A 4.53 ábrán a diszlokáció-típusok részaránya látható a 8-szorosan könyöksajtott, majd különböző hőmérsékleten egytengelyű nyújtással alakított mintákban. Összehasonlításképpen a 270°C-on könyöksajtott mintára kapott értékek (üres szimbólumokkal jelölve) szintén szerepelnek az ábrán. Az alacsony hőmérsékletű deformáció hatására döntően a legkisebb Burgers-vektorú és ezért energetikailag legkedvezőbb $\langle a \rangle$ -típusú diszlokációk keletkeztek. Ez összhangban van Koike [174] megfigyeléseivel, aki a könyöksajtott, azután szobahőmérsékleten deformált AZ31 ötvözetben elektronmikroszkóppal vizsgálta az egyes diszlokációtípusok részarányát. Megállapította, hogy 2% deformáció után a teljes diszlokációsűrűség 58%-a $\langle a \rangle$ -típusú bazális diszlokációból, és 41%-a $\langle a \rangle$ -típusú nem bazális diszlokációból áll, a maradék 1% pedig a többi típus. A deformáció alatt bekövetkező keresztcsúszás során a bazális síkokon lévő csavardiszlokációk a piramidális síkokon keresztül jutnak át a velük párhuzamos síkokba. Mivel azonban a keresztcsúszás egymagában nem elegendő a homogén deformációhoz, a szemcsehatár csúszás is szerepet játszik a deformációban, melynek járulékát a teljes deformáció 8%-ában határozták meg [174]. 300°C-on a $\langle c+a \rangle$ -típusú diszlokációk részaránya jelentősen megnő, amit azzal indokolhatunk, hogy a $\langle c+a \rangle$ -típusú diszlokációk mozgatásához szükséges kritikus csúsztatófeszültség a növekvő hőmérséklettel csökken. A 4.53 ábra azt is mutatja, hogy a 270°C-on

könyöksajtoló mintára kapott diszlokáció-résarányok jó egyezést mutatnak a 200 és 300°C-ra meghatározott adatokból interpolált értékekkel.

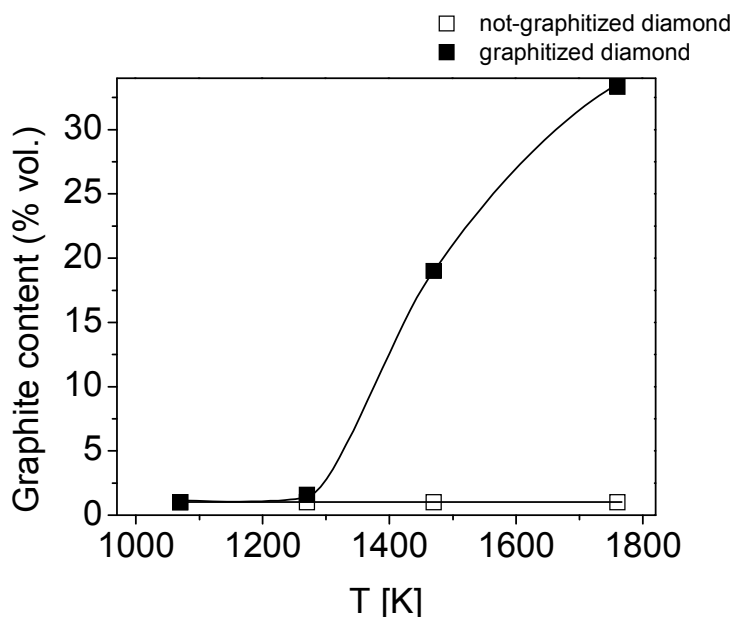


4.53. ábra: A diszlokáció-típusok részaránya a könyöksajtolás után különböző hőmérsékleten nyújtással alakított mintákban. A 270 °C-on történt 8-szoros könyöksajtolás utáni állapotra vonatkozó értékek üres szimbólumokkal vannak jelölve az ábrán.

4.4. Nagy nyomáson és magas hőmérsékleten előállított ultra-finomszemcsés gyémánt és SiC mikroszerkezete [S20-S22]

Megvizsgáltam az előállítási körülmények hatását a nagyszemcsés (30-40 μm) gyémántpor szinterelésével kapott ultra-finomszemcsés tömbi gyémánt mikroszerkezetére. A szinterelést 2 GPa nyomáson, 1070, 1270, 1470 és 1760 K hőmérsékleten a Texas Christian University (USA) munkatársai végezték el. A hőmérséklet hatásán túl azt is megvizsgáltam, hogy az összenyomás során a mintát körülvevő atmoszféra nedvességtartalma hogyan befolyásolja a mikroszerkezet finomodását. A víz ugyanis a gyémánt grafitizációjában katalizátorként működik, tehát várható volt, hogy annak hatására a gyémántszemcsék felületén grafitréteg keletkezik, ami befolyásolhatja a szemcsék között fellépő erőket az összenyomás során.

Két mintasorozatot készítettünk. Az egyik sorozat összenyomásakor nedves talkum mintatartót használtunk, amiből magas hőmérsékleten vízgőz szabadult fel, míg a másik mintasorozatot kihőkezelt, száraz talkumban nyomtuk össze. A következőkben a nedves környezetben előállított mintákat „grafitizált”-nak, míg a száraz atmoszférában tömörített mintákat „nem-grafitizáltak” nevezem. A 4.54 ábrán a grafittartalom látható a szinterelési hőmérséklet függvényében a grafitizált és a nem-grafitizált minták esetén. A száraz atmoszférában tömörített mintákban elhanyagolható mennyiségű grafitot detektáltunk, míg a grafitizált mintákban a grafit mennyisége monoton növekedett a hőmérséklettel és 1760 K-en a grafittartalom elérte a 33%-ot. A szinterelt gyémánt minták krisztallitmérete 50-100 nm, azaz a magashőmérsékleti összenyomás hatására ultra-finomszemcsés anyag keletkezett. A nem-grafitizált mintákban a diszlokációsűrűség növekedett a hőmérséklettel 1470 K-ig, majd csökkent (4.55 ábra). A gyémántpor összenyomásakor a diszlokációk elsősorban azokon a helyeken keletkeznek, ahol a szomszédos szemcsék élei, csúcsai nyomják egymást. A hőmérséklet növekedésével ezek a diszlokációforrások hatékonyabban működnek, mert a keletkezett diszlokációk mozgását a szemcsék belseje felé a termikus aktiváció segíti, így azok nem torlódnak fel a forrás közelében. Ennek eredményeként a diszlokációsűrűség növekszik a hőmérséklettel. A 1760 K-en a diszlokációk számának csökkenését a magas hőmérsékleten bekövetkező annihilációval magyarázhatjuk.

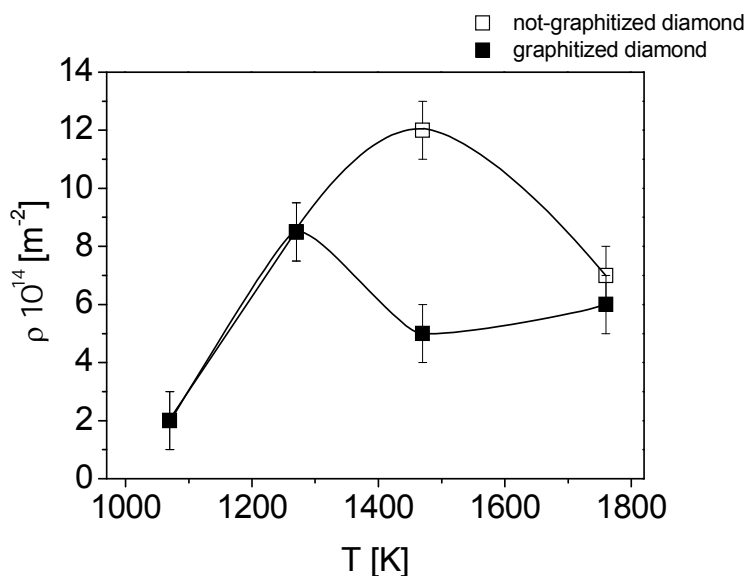


4.54. ábra. A grafit tartalom az összenyomás hőmérsékletének függvényében nedves (grafitizált minták) és száraz atmoszféra (nem grafitizált minták) esetén.

A grafitizáció során az összepréselt gyémántszemcsék közötti üregekben, a szemcsék felületén a vízgőz hatására a gyémánt grafitná alakul át, ami térfogatnövekedéssel jár. A keletkező grafit kitölti a gyémánt szemcsék közötti üregek egy részét, így megnövelve a szomszédos szemcsék találkozási felületeit. Ennek következtében csökkennek az összenyomás alatt a szomszédos szemcsék között fellépő nyírófeszültségek és ezáltal a keletkező diszlokációk száma is. 1270 K-ig, amíg a minták grafit tartalma nem jelentős a diszlokációsűrűség megegyezik a nem grafitizált mintákéval. 1470 K felett, ahol a grafitizáció jelentős, a grafitizált mintákban a diszlokációsűrűség jóval kisebb mint a nem-grafitizáltakban.

1070 K-ig röntgen vonalprofil analízissel nem tudtuk meghatározni a kristallit méretet, mert annak értéke nagyobb volt, mint az ezzel a módszerrel meghatározható 600-800 nm-es maximum. 1270 K felett az összenyomás hatására mindkét mintasorozatban ultra-finomszemcsés szemcseszerkezet alakult ki. A nem grafitizált mintákban a kristallit méret 1470 K-ig csökken, ahol az átlagos értéke 46 nm. 1760 K-en a szemcse méret 75 nm-re növekszik. 1270 K felett a grafitizált mintákban a kristallit méret 60-100 nm volt. A kristallit méret csökkenése együtt jár a diszlokáció sűrűség növekedésével, ami alapján valószínű, hogy a magas hőmérsékleten és nagy nyomáson deformált mikroszemcsés gyémántban a szemcsefinomodás a diszlokációk alacsony energiájú falakba rendeződésével zajlik. Ez azt jelenti, hogy a mikroszerkezet

finomodása hasonló mechanizmussal történik, mint a fémekben szobahőmérsékleten a nagymértékű képlékeny deformáció során.



4.55. ábra. A diszlokációsűrűség az összenyomás hőmérsékletének függvényében nedves (grafitizált minták) és száraz atmoszféra (nem grafitizált minták) esetén.

Az ultra-finomszemcsés gyémánt sok esetben különböző kompozitok egyik alkotó fázisa. Az egyik legfontosabb ilyen anyag a gyémánt–SiC kompozit, ezért megvizsgáltuk a szinterelési körülmények hatását a gyémánt–SiC kompozit mikroszerkezetére. A gyémánt–SiC kompozitot mikroszemcsés gyémánt- és szilíciumpor nagy nyomású szinterelésével (high pressure silicon infiltration) készítettük. Kétfajta kiindulási gyémánt szemcseméretet választottunk. Az egyik kiindulási gyémántpor szemcséinek mérete 1-2 μm , a másiké 40-60 μm volt. A szinterelés előtt mindkét gyémántpor fölé 44 μm átlagos szemcseméretű szilíciumport rétegeztük. A szinterelés 8 GPa nyomáson 1900°C hőmérsékleten 30 s idő alatt történt. A szinterelés során a szilícium szemcsék megolvadnak és az alkalmazott nagy nyomás hatására az olvadék a gyémánt szemcsék közötti üregekbe szivárog. A gyémánt szemcsék felületén a Si és a gyémánt reakciója révén SiC szemcsék nukleálódnak. A szinterelés végén gyémánt–SiC kompozitot kapunk. Az 4.7 táblázat a két kiindulási gyémántpor esetén mutatja a szinterelt mintában a gyémánt és a SiC fázisok átlagos krisztallitméretét, a diszlokációsűrűséget, a porozitást és a keménységet. A kisebb kiindulási porszemcseméret a szinterelés után a gyémánt fázisban nagyobb diszlokációsűrűséget és egyben kisebb krisztallitméretet eredményezett. A kisebb

krisztallitméret és a nagyobb diszlokációsűrűség együttes megjelenése valószínűleg annak a következménye, hogy a gyémánt szemcsék felaprózódása a képlékenyen deformált fémekhez hasonlóan a diszlokációk falakba rendeződésével történik.

4.7. táblázat. A krisztallitméret, a diszlokációsűrűség, a porozitás és a keménység a különböző kiindulási szemcseméretű gyémánt–SiC mintákra.

Kiindulási por	Szinterelési hőmérséklet	Fázis-összetétel	$\langle x \rangle_{vol}$ [nm]	ρ [$10^{14} m^{-2}$]	porozitás	H_K [GPa]
1-2 μm gyémánt 44 μm Si	1900 °C	Diamond (76 %) SiC (24 %)	41 \pm 4 17 \pm 2	33 \pm 5 42 \pm 5	2.9 %	42 \pm 2
40-60 μm gyémánt 44 μm Si	1900 °C	Diamond (86 %) SiC (14 %)	106 \pm 10 37 \pm 4	9 \pm 1 41 \pm 5	0.3 %	52 \pm 2
50 nm gyémánt 30 nm Si	1800 °C	Diamond (85 %) SiC (15. %)	21 \pm 3 12 \pm 1	60 \pm 7 40 \pm 5	10.5 %	28 \pm 1
50 nm gyémánt 30 nm Si	2000 °C	Diamond (85 %) SiC (15. %)	27 \pm 3 19 \pm 2	20 \pm 2 20 \pm 2	6.8 %	28 \pm 1

A kisebb kiindulási porszemcseméretű mintában a SiC fázis krisztallitmérete is kisebb, míg a minta porozitása nagyobb. Ez azzal indokolható, hogy a kisebb méretű kiindulási porszemcsék közötti pórusok mérete is kisebb. A szinterelés során az olvadt Si ezeken az üregeken keresztül jutnak el a gyémántszemcsékhez, ezért a kisebb méretű gyémánt porszemcsék közötti üregekben kisebb méretű SiC szemcsék jönnek létre. Másrészt, az olvadt Si a kis pórusméret miatt nem tud a kiindulási Si szemcséktől távoli üregekbe szivárogni, így nagyobb lesz a szinterelés után maradó porozitás. A nagyobb porozitás miatt a kisebb méretű porszemcsékből tömörített minta keménysége kisebb, mint a nagyobb méretű kiindulási porszemcsékből álló mintáé, annak ellenére, hogy az előbbiben nagyobb a diszlokációsűrűség (4.7 táblázat). Megjegyzem, hogy a kisebb SiC szemcseméret azzal is indokolható, hogy a SiC szemcsék előszeretettel növekszenek irányítottan a gyémánt szemcsék felületén az ott található hibák (pl. diszlokációk) helyén. Így abban a mintában, ahol kisebb a kiindulási porszemcseméret, ezáltal nagyobb a diszlokációsűrűség, ott kisebb lesz a SiC szemcsemérete.

Megvizsgáltam, hogy milyen lesz a gyémánt-SiC kompozit mikroszerkezete és keménysége, ha a kiindulási porok nanokristályosak. A kiindulási gyémánt porszemcsék mérete 50 nm, míg a Si porszemcsék mérete 30 nm volt. Mivel a nanoporok szemcséi általában agglomerátumokká állnak össze, ezért a szinterelés előtt a kiindulási porkeveréket metanolban 100 órán át keveréssel homogenizáltuk. A szinterelést 8 GPa nyomáson és 1800 illetve 2000°C-on végeztük. A szinterelt mintákban a gyémánt és a SiC fázisok átlagos krisztallitméretét, a diszlokációsűrűséget, a porozitást és a keménységet a 4.7 táblázat mutatja. A nanoszemcsés kiindulási porokat alkalmazva mind a gyémánt, mind pedig a SiC fázis krisztallitmérete kisebb és a diszlokációsűrűség nagyobb, mint mikroszemcsés porok esetén. Ennek ellenére a mikronos méretű porból előállított minták keménysége jóval nagyobb, mint a nanoszemcsés porból szinterelt mintáké. Ennek az oka, hogy a nanoszemcsés porból szinterelt minták porozitása nagyobb, mint a mikroszemcsés porból előállított mintáké. A szinterelés során az olvadt Si a gyémánt szemcsék közötti csatornákon keresztül jut a távolabbi üregekbe. A nanoszemcsés por esetén ezek a csatornák szűkebbek, ezért az ott keletkező SiC könnyebben elzárhatja a Si olvadék útját, ami nagyobb maradó porozitáshoz vezet. A porozitás csökkenthető a kiindulási nanoporok gondosabb keverésével és a szinterelési hőmérséklet növelésével, ami csökkenti a Si olvadék viszkozitását. Ez az oka annak, hogy a 2000°C-on szinterelt minta porozitása kisebb, mint az 1800°C-on tömörített mintáé. Ugyanakkor, a kisebb porozitás okozta keménység-növekedést kompenzálja a szemcseméret növekedése és a diszlokációsűrűség csökkenése az előállítás alatt végbemenő megújulás miatt, így a hőmérséklet növelésével nem növekedett a kompozit keménysége.

5. A KUTATÁSI EREDMÉNYEK GYAKORLATI HASZNOSÍTÁSA

Az új vonalprofil kiértékelő módszert, publikálása óta számos külföldi kutatócsoport használja ultra-fínomszemcsés anyagok mikroszerkezetének vizsgálatában, így segítve új anyag-előállítási eljárások és anyagok kifejlesztését. A módszert Magyarországon is hatékonyan alkalmaztuk egy új ultra-fínomszemcsés anyag kifejlesztésében. A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem kutatóival és ipari partnerekkel együttműködve sebészeti implantátum készítése céljából, nagyszilárdságú titánt állítottunk elő nagymértékű képlékeny alakítással (pályázati azonosító: GVOP-2004-3.1.1). Korábban a Ti implantátumok szilárdságát ötvözéssel növelték, de ezekről kiderült, hogy mérgezőek az emberi szervezet számára. Az új anyagban a nagy szilárdságot az ötvözők helyett az ultra-fínomszemcsés mikroszerkezet adja, amelyet új és hagyományos nagymértékű képlékeny alakítási eljárások kombinálásával értünk el. A toxikus ötvözők elhagyásával növeltük az anyag biokompatibilitását, csökkentve az implantátum kilökődésének veszélyét. A fejlesztés során a minták mikroszerkezetét elsősorban az új röntgen vonalprofil analízis eljárással vizsgáltam. A kifejlesztett ultra-fínomszemcsés titánt sebészeti implantátumok alapanyagaként már használják az Országos Baleseti és Sürgősségi Intézetben. A mikroszerkezet vizsgálatáról szóló publikáció bírálat alatt áll, így ezeket az eredményeket részletesen nem ismertettem a disszertációmban.

Az ultra-fínomszemcsés anyagok előállítási módszereinek technológiai paraméterei, mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai között általam felismert összefüggések hiányt pótolnak a téma irodalmában, ezzel elősegítve optimális tulajdonság-kombinációval rendelkező új anyagok kifejlesztését.

6. AZ EREDMÉNYEK TÉZISES ÖSSZEFOGLALÁSA

Ultra-finomszemcsés fémek és keramikus anyagok előállítási körülményei, mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai közötti kapcsolatot vizsgáltam. A mikroszerkezet paramétereit elsősorban röntgen vonalprofil analízissel határoztam meg. Az alábbiakban tézispontokba szedve összefoglalom kutatásaim eredményeit.

1. Társszerzőkkel közösen kidolgoztam egy új eljárást, a teljes profil illesztés (MWP) módszerét, amellyel a röntgen vonalprofilok az eddigieknél megbízhatóbban értékelhetők ki. Az eljárás során az összes mért intenzitásprofilra vagy azok Fourier-transzformáltjaira egyszerre illesztünk elméleti függvényeket, amelyeket a mikroszerkezet modellje alapján számítottunk ki. Az eljárás kidolgozásához azzal járultam hozzá, hogy meghatároztam a lognormális méreteloszlású, különböző alakú szemcsék okozta vonalprofil függvényt [S1,S2]. Nanokristályos szénporon (carbon black) végzett mérésekkel megmutattam, hogy az új kiértékelési eljárással kapott szemcseméret jó egyezésben van a Raman-spektroszkópiából kapottal [S3,S4]. Megállapítottam, hogy a 2700°C-on alkalmazott hőkezelés hatására a szénpor átlagos szemcsemérete növekedett és a kezdetben lapos szemcsealak gömbösödött [S3,S4].

2. Teljesen kristályos nanodiszperz Si_3N_4 kerámiaporok esetén megmutattam, hogy a röntgen vonalprofil analízisből meghatározott krisztallitméret jól egyezik a transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatból kapott, illetve a fajlagos felület méréséből adódott szemcseméretekkkel, amiből arra következtettem, hogy a vizsgált kerámiaporok egykristály szemcsékből állnak [S5,S6]. Az irodalomban eddig még nem alkalmazott módszerrel, a fajlagos felületből és a vonalprofil analízisből meghatározott szemcseméretekből kiszámítottam az amorf hányadot is tartalmazó porok amorf szemcséinek méretét, amely kisebbnek adódott, mint a kristályos szemcséké [S5,S6]. Megmutattam továbbá, hogy a nagymértékű képlékeny deformációval előállított ultra-finomszemcsés fémek TEM vizsgálatából kapott szemcseméret általában nagyobb, mint a röntgen vonalprofil analízisből meghatározott krisztallitméret [S1,S7,S8]. Megállapítottam, hogy ennek az oka, hogy a röntgen vonalprofil analízis a szubszemcsék illetve diszlokáció-cellák méretét méri, míg elektronmikroszkóppal általában a nagyszögű szemcsehatárokkal körülvett szemcsék méretét határozzuk meg [S1,S7].

3. A nagymértékű képlékeny deformációval előállított ultra-finomszemcsés lapcentrált köbös fémek (Al, Al-3%Mg ötvözet és Cu) mikroszerkezetének finomodását vizsgáltam a deformáció függvényében. Megállapítottam, hogy $\varepsilon \sim 1-4$ deformáció értéknél a diszlokációsűrűség telítésbe jutott, míg a krisztallitméret elérte minimális értékét [S9,S10]. Megmutattam továbbá, hogy az általam vizsgált tömbi anyagokban könyöksajtolással elérhető legkisebb krisztallitméret 40 nm, míg a legnagyobb diszlokációsűrűség $46 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ [S8]. Megállapítottam, hogy Al-Mg porkeverék mechanikai ötvözésével kb. kétszer nagyobb diszlokációsűrűség és fele akkora krisztallitméret érhető el, mint a hasonló összetételű tömbi anyag könyöksajtolásával [S11]. Tiszta Cu esetén, a könyöksajtolást extrém magas deformációig ($\varepsilon \approx 29$) folytatva a diszlokációsűrűség elkezd csökkenni, a krisztallitméret növekszik és a nagyszögű szemcsehatárok aránya megnő. Ennek következtében az anyag részben visszanyeri a kisebb deformációknál elvesztett alakíthatóságát [S12].

4. Megállapítottam, hogy a könyöksajtolással előállított ultra-finomszemcsés fcc fémekben (Al, Cu, Au és Ag) és Al-Mg szilárdoldatokban a folyáshatár-növekedés a Taylor-formulát felhasználva egyetlen mikroszerkezeti paraméter, a diszlokációsűrűség segítségével kiszámítható [S10,S13-S15]. Ebből következik, hogy ezekben az anyagokban a szilárdságot elsősorban a diszlokációk közötti kölcsönhatás határozza meg, ami azzal indokolható, hogy a szubszemcse/cella határok diszlokációkból állnak. Kimutattam, ami a téma irodalmában ugyancsak nem található, hogy a Taylor-egyenletben szereplő α paraméter értéke annál kisebb, minél nagyobb a kiterjedt diszlokációkban a parciálisok távolsága [S15]. Ez azzal magyarázható, hogy a nagyobb mértékben kiterjedt diszlokációk nehezebben tudnak keresztcsúszni, ami akadályozza a falakba rendeződésüket, így csökkentve szilárdító hatásukat. A kis rétegződési hibaenergiájú Ag könyöksajtolása során a korlátozott keresztcsúszás a többi fcc fémhez képest kiemelkedően magas telítési diszlokációsűrűséget és folyáshatárt eredményezett.

5. Megvizsgáltam a könyöksajtolással előállított ultra-finomszemcsés Cu termikus stabilitását. Megállapítottam, hogy a deformáció növekedésével a mikroszerkezet megújulásának és újrakristályosodásának hőmérséklete csökken. [S16,S17]. Ennek oka, hogy a diszlokációsűrűség növekedésével a megújulás/újrakristályosodás hajtóereje nagyobb, így az alacsonyabb hőmérsékleten következik be. A röntgen vonalprofil alakjának vizsgálatával kimutattam, hogy a mikroszerkezet megújulása bimodális

szemcseszerkezet kialakulásával kezdődik [S17]. Azokon a helyeken, ahol nagyobb a mikroszerkezet deformációja ott már alacsonyabb hőmérsékleten megindul a megújulás/újrakristályosodás, míg más térfogatrészekben változatlan marad az ultra-finomszemcsés szerkezet. A megújult és a nem megújult tartományok térfogatarányának változtatásával az anyag szilárdsága és alakíthatósága tervezhetővé válik.

6. Megvizsgáltam, hogy milyen hatással van a mikroszerkezetre, ha a kiválási folyamatok a nagymértékű képlékeny deformáció közben zajlanak le. Kimutattam, hogy a nagymértékű képlékeny deformáció elősegítette a stabil kiválásszerkezet kialakulását Al-Zn-Mg-Zr és Al-Zn-Mg-Cu túltelített szilárd oldatokban magas hőmérsékleten [S18]. Megállapítottam továbbá, hogy az Al-Zn-Mg-Zr ötvözetben a nagymértékű alakítás hatására gömbszerű nanokristályos η részecskék alakultak ki, míg a deformáció nélküli öregítés után hosszú rúd alakú kiválások is megfigyelhetők voltak. Ez azzal magyarázható, hogy a diszlokációk feldarabolják az alakítás elején keletkező GP zónákat és η' részecskéket, így a belőlük kialakuló η kiválások gömbszerű alakkal rendelkeznek [S18]. Kiszámítottam a könyöksajtolással alakított Al-Zn-Mg-Zr és Al-Zn-Mg-Cu ötvözetek folyáshatárát a diszlokációsűrűségből valamint a kiválások átlagos méretéből és távolságából, ami jó egyezést mutat a mechanikai mérésből kapott értékekkel [S18].

7. Szilárdoldatból kiindulva, ultra-finomszemcsés, kiválásos AZ91 magnézium alapú ötvözetet állítottunk elő könyöksajtolással 270°C-on. Megállapítottam, hogy a könyöksajtolás során kialakult kiválások és a nagyobb diszlokációsűrűség miatt, 100°C alatt a könyöksajtoló minta szilárdsága nagyobb mint a kiindulási anyagé [S19]. Ugyanakkor 200°C felett a könyöksajtoló minta kisebb szilárdsággal, de nagyobb alakíthatósággal rendelkezik, mint a kiindulási anyag. Ennek az oka elsősorban, hogy a magas hőmérsékletű könyöksajtolás során az AZ91 ötvözetben rúd alakú $Mg_{17}Al_{12}$ kiválások keletkeznek, amelyek széttöredeznek a könyöksajtolás hatására, így magas hőmérsékleten nem akadályozzák a diszlokációk annihilálódását [S19]. A kiindulási anyag magas hőmérsékletű nyújtása során ezek a kiválások szintén kialakulnak és hosszúkás rúd alakjuk miatt hatékonyan akadályozzák a diszlokáció szerkezet megújulását, kisebb alakíthatóságot eredményezve. Megállapítottam, hogy alacsony hőmérsékletű deformáció hatására döntően a legkisebb Burgers-vektorú és ezért

energetikailag legkedvezőbb $\langle a \rangle$ -típusú diszlokációk keletkeztek. Magas hőmérsékleten ezzel szemben a $\langle c+a \rangle$ -típusú diszlokációk csúszása is jelentősen hozzájárul a deformációhoz [S19].

8. Mikroszemcsés gyémánpor nagy nyomáson és magas hőmérsékleten történő összenyomásával ultra-finomszemcsés tömör anyagot állítottunk elő [S20]. Megállapítottam, hogy a szinterelés során a krisztallitméret csökkenése együtt jár a diszlokációsűrűség növekedésével, ami alapján valószínű, hogy a képlékenyen deformált fémekhez hasonlóan, a magas hőmérsékleten tömörített mikroszemcsés gyémántban is a szemcsefinomodás a diszlokációk falakba rendeződésével zajlik. A nedves atmoszférában történő összenyomás során magas hőmérsékleten a gyémántszemcsék felülete grafitizálódik. Ennek hatására a szomszédos szemcsék közötti nyírófeszültségek csökkennek, ami kevesebb diszlokáció keletkezését eredményezi. Különböző kiindulási szemcseméretű gyémánt- és szilíciumporok szinterelésével ultra-finomszemcsés gyémánt–SiC kompozitot készítettünk [S21,S22]. Megállapítottam, hogy kisebb szemcseméretű kiindulási gyémánpor esetén a szinterelt kompozitban ugyan kisebbek a gyémánt és SiC szemcsék és nagyobb a diszlokációsűrűség, mégis kisebb a keménység a nagyobb porozitás miatt [S21,S22].

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsőként szeretnék köszönetet mondani Dr. Ungár Tamás és Dr. Tichy Géza egyetemi tanároknak, akik az ultra-fínomszemcsés anyagokkal kapcsolatos kutatásaimat mindvégig támogatták és tanácsaikkal segítették.

Jelen értekezésben összefoglalt eredmények az ELTE Fizikai Intézetében az Általános Fizika Tanszéken és a Szilárdtest Fizika Tanszéken végzett kutatómunka eredményei. Köszönöm a munkám során nyújtott segítséget és támogatást Dr. Lendvai János tanszékvezető egyetemi tanárnak.

Köszönettel tartozom segítségükért az ELTE-n dolgozó munkatársaimnak Ribárik Gábornak, Dr. Zsoldos Lehelnek, Dr. Schiller Istvánnak, Dr. Nguyen Quang Chinhnek, Dr. Borbély Andrásnak, Dr. Lábár Jánosnak, Dr. Illy Juditnak, Dr. Vörös Györgynek, Bakai Zoltánnak, Hegedűs Zoltánnak, Balogh Leventének, Szommer Péternek és Ö. Kovács Alajosnak.

Köszönetet mondok hazai és külföldi társszerzőimnek: Dr. Szépvölgyi Jánosnak, Dr. Mohai Ilonának, Dr. Krállics Györgynek, Dr. Máthis Krisztiánnak, N. H. Nam-nak, Dr. T. G. Langdon-nak, Dr. Z. Horita-nak, Dr. T. W. Zerda-nak, Dr. C. Pantea-nak, Dr. G. Voronin-nak, Dr. Y.T. Zhu-nak, Dr. S. Dobatkin-nak, Dr. M. Kassem-nek, Dr. Y. Estrin-nek és Dr. R. Hellmig-nek a gyümölcsöző együttműködésért.

A DISSZERTÁCIÓHOZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

S1. T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik and A. Borbély: Crystallite size-distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals, *J. Appl. Cryst.* 34 (2001) 298-310.

S2. G. Ribárik, T. Ungár and J. Gubicza: MWP-fit: a program for Multiple Whole Profile fitting of diffraction profiles by ab-initio theoretical functions, *J. Appl. Cryst.* 34 (2001) 669-676.

S3. T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik, C. Pantea and T. W. Zerda: Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis, *Carbon*, 40 (2001) 929-937.

S4. T. Ungár, J. Gubicza, G. Tichy, C. Pantea and T.W. Zerda: Size and shape of crystallites and internal stresses in carbon blacks, *Composites Part A: Applied Science and manufacturing* 36 (2005) 431-436.

S5. J. Gubicza, J. Szépvölgyi, I. Mohai, L. Zsoldos and T. Ungár: Particle size distribution and the dislocation density determined by high resolution X-ray diffraction in nanocrystalline silicon nitride powders, *Mater. Sci. Eng. A* 280 (2000) 263-269.

S6. J. Gubicza, J. Szépvölgyi, I. Mohai, G. Ribárik and T. Ungár: The effect of heat-treatment on the grain-size of nanodisperse plasmathermal silicon nitride powder, *J. Mat. Sci.*, 35 (2000) 3711-3717.

S7. Y.T. Zhu, J.Y. Huang, J. Gubicza, T. Ungár, Y.M. Wang, E. Ma, R.Z. Valiev: Nanostructures in Ti Processed by Severe Plastic Deformation, *J. Mat. Res.* 18 (2003) 1908-1917.

S8. J. Gubicza, T. Ungár: Characterization of defect structures in nanocrystalline materials by X-ray line profile analysis, *Z. Kristallographie* 222 (2007) 567-579.

S9. J. Gubicza, N. Q. Chinh, Z. Horita and T. G. Langdon: Effect of Mg addition on microstructure and mechanical properties of aluminum, *Mater. Sci. Eng. A* 387-389 (2004) 55-59.

S10. J. Gubicza, N. Q. Chinh, Gy. Králics, I. Schiller, T. Ungár: Microstructure of ultrafine-grained fcc metals produced by severe plastic deformation, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 194-199.

S11. J. Gubicza, M. Kassem, G. Ribárik and T. Ungár: The evolution of the microstructure in mechanically alloyed Al-Mg studied by X-ray diffraction, *Mater. Sci. Eng. A* 372 (2004) 115-122.

- S12. J. Gubicza, S. Dobatkin, Z. Bakai, N. Q. Chinh, T. G. Langdon: Microstructure and mechanical behavior of severely deformed f.c.c. metals, *Mater. Sci. Forum* 567-568 (2007) 181-184.
- S13. J. Gubicza, N. Q. Chinh, T. Csanádi, T. G. Langdon, T. Ungár: Microstructure and strength of severely deformed f.c.c. metals, *Mater. Sci. Eng. A* 462 (2007) 86–90.
- S14. N. Q. Chinh, J. Gubicza, T. G. Langdon: Face-centered cubic metals and alloys processed by Equal-Channel Angular Pressing, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 1594–1605.
- S15. J. Gubicza, N. Q. Chinh, J. L. Lábár, Z. Hegedűs, C. Xu, T. G. Langdon: Microstructure and yield strength of severely deformed silver, *Scripta Mater.* (2008) doi:10.1016/j.scriptamat.2007.12.028.
- S16. J. Gubicza, N. H. Nam, L. Balogh, R. J. Hellmig, V. V. Stolyarov, Y. Estrin and T. Ungár: Microstructure of severely deformed metals determined by X-ray peak profile analysis, *J. Alloys and Comp.* 378 (2004) 248-252.
- S17. J. Gubicza, L. Balogh, R. J. Hellmig, Y. Estrin and T. Ungár: Dislocation structure and crystallite size in severely deformed copper by X-ray peak profile analysis, *Mater. Sci. Eng. A* 400–401 (2005) 334–338.
- S18. J. Gubicza, I. Schiller, N. Q. Chinh, J. Illy, Z. Horita and T. G. Langdon: The effect of severe plastic deformation on precipitation in supersaturated Al-Zn-Mg alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 460–461 (2007) 77–85.
- S19. K. Máthis, J. Gubicza, N. H. Nam: Microstructure and mechanical behavior of AZ91 Mg-alloy processed by Equal Channel Angular Pressing, *J. Alloys and Comp.* 394 (2005) 194-199.
- S20. C. Pantea, J. Gubicza, T. Ungár, G. Voronin and T. W. Zerda: Dislocation density and graphitization of diamond crystals, *Phys. Rev. B* 66 (9): art. no. 094106 (2002).
- S21. G.A. Voronin, T.W. Zerda, J. Gubicza, T. Ungár, S. N. Dub: Properties of nanostructured diamond – silicon carbide composites sintered by high-pressure infiltration technique, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 2703-2707.
- S22. J. Gubicza, T. Ungár, Y. Wang, G. Voronin, C. Pantea, T. W. Zerda: Microstructure of diamond-SiC nanocomposites determined by X-ray line profile analysis, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 1452-1456.

IRODALOMJEGYZÉK

1. R. Z. Valiev, T. G. Langdon, Progress in Materials Science **51** (2006) 881.
2. H. Gleiter, Z. Metallk. **86** (1995) 78.
3. H. Gleiter, Acta Mater. **48** (2000) 1.
4. M. J. Mayo, Int. Mater. Rev. **41** (1996) 85.
5. R. W. Siegel, Nanostructured Mater. **3** (1993) 1.
6. R. Birringer, H. Gleiter, H.P. Klein, P. Marquardt, Phys. Lett. **102A** (1984) 365.
7. J. Karch, R. Birringer, Ceram. Int. **16** (1990) 291.
8. H. Hahn, R.S. Averback, J. Am. Ceram. Soc. **74** (1991) 2918.
9. J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, Nature, **330** (1987) 556.
10. M. J. Mayo, R. W. Siegel, A. Narayanasamy, W. D. Nix, J. mater. Res. **5** (1990) 1073.
11. T. H. Cross, M. J. Mayo, Nanostructured Mater. **3** (1993) 163.
12. W. E. Kuhn: in Ultrafine particles (ed. W. W. Kuhn) 1963, pp.41-103, New York, Wiley.
13. F. R. Charvat, W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. **40** (1957) 306.
14. Á. Révész, J. Lendvai, I. Bakonyi, Mater. Sci. Forum **312-314** (1999) 499.
15. Á. Révész, J. Lendvai, I. Bakonyi, Nanostructured Mater. **11** (1999) 1351.
16. Á. Révész: Microstructure and thermal properties of nanocrystalline materials, PhD dissertation, 2000, Eötvös University Budapest.
17. I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, L. Pogány, Á. cziráki, I. Gerócs, K. Varga-Josepovits, B. Arnold, K. Wetzig, Surface and Coatings Tech. **78** (1996) 124.
18. H. Natter, M. Schmelzer, S. Jansen, R. Hempelmann, Ber. Bunsenges Phys. Chem. **101** (1997) 1703.
19. Y. Chang, E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Proc. **7** (1987) 275.
20. A. Kato, J. Hojo, Y. Okabe, Memoirs of the Faculty of Eng., Kyushu University, **40** (1981) 319.
21. Y. Chang, R. M. Young, E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Proc. **7** (1987) 295.
22. J. Szépvölgyi, I. Mohai-Tóth, J. Mater. Chem. **5** (1995) 1227.
23. J. S. Benjamin, Am. Sci. **234** (1976) 40.
24. L. Schultz, J. Eckert, Topics in Applied Physics, 1994, p. 69., Springer-Verlag.
25. H. Bakker, G. F. Zhou, H. Yang, Prog. Mater. Sci. **39** (1995) 159.
26. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Prog. Mater. Sci. **45** (2000) 103.

27. Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Acta Mater.* **46** (1998) 3317.
28. M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Mater. Sci. Eng.* **A257** (1998) 328.
29. Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, *Scripta Mater.* **35** (1996). 143.
30. N. Armstrong, & W.Kalceff, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 600.
31. D. J. Balzar, *Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **98** (1993) 321.
32. A. Borbély and I. Groma, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1772.
33. T. Ungár, I. Groma and M. Wilkens *J. Appl. Cryst.* **22** (1989) 26.
34. T. Ungár and A. Borbély, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3173.
35. T. Ungár, S. Ott, P. Sanders, A. Borbély and J. R. Weertman, *Acta mater.* **46** (1998) 3693.
36. S.C. Tjong, H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R* **45** (2004) 1.
37. C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 2200.
38. H. Gleiter, in: N. Hansen, A. Horsewell, T. Lefferes, H. Lilholt (Eds.), *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures*, Riso National laboratory, Roskilde, Denmark, 1981, pp. 15.
39. G.E. Fougere, J.R. Weertman, R.W. Siegel, *Nanostruct. Mater.* **5** (1995) 127.
40. P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman, *Acta Mater.* **45** (1997) 4019.
41. N. Guillou, L.C. Nistor, H. Fuess, H. Hahn, *Nanostruct. Mater.* **8** (1997) 545.
42. R.W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Z. Li, T. Lu, R. Gronsky, *J. Mater. Res.* **3** (1988) 1367.
43. T. Haubolt, R. Bohn, R. Birringer, H. Gleiter, *Mater. Sci. Eng.* **153** (1992) 679.
44. J.C. Sanchez-Lopez, A. Justo, A. Fernandez, *Phil. Mag. B* **76** (1997) 663.
45. S. Okuda, M. Kobiyama, T. Inami, S. Takamura, *Scripta Metall.* **44** (2001) 2009.
46. H. Hoffmann, P. Bowen, N. Jongen, J. Lemaire, *Scr. Mater.* **44** (2001) 2197.
47. Y. Li, Y. Fan, Y. Chen, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1387.
48. D. Deng, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Mater.* **5** (1993) 681.
49. E. Lima Jr., V. Drago, R. Bolsoni, P.F. Fichtner, *Solid State Commun.* **125** (2003) 265.
50. C.Y. Huang, H.J. Chiang, J.C. Huang, S.R. Sheen, *Nanostruct. Mater.* **8** (1998) 1393.
51. R. Oshima, T. Yamamoto, Y. Mizukoshi, Y. Nagata, Y. Maeda, *Nanostruct. Mater.* **12** (1999) 111.

52. K.S. Suslick, S.B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, *Nature* **353** (1991) 414.
53. K.E. Gonsalves, S.P. Rangarajan, A. Garcia-Ruiz, C.C. Law, *J. Mater. Sci. Lett.* **15** (1996) 1261.
54. E. Hellstern, H.J. Fecht, Z. Fu, W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 305.
55. H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W.L. Johnson, *Metall. Trans. A* **21** (1990) 2333.
56. J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill, W.L. Johnson, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1751.
57. H.J. Fecht, *Nanostruct. Mater.* **6** (1995) 33.
58. D. Oleszak, P.H. Shingu, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 2975.
59. R. Kalyanaraman, S. Yoo, M.S. Krupashankara, T.S. Sundarshan, R.J. Dowding, *Nanostruct. Mater.* **10** (1998) 1379.
60. S. Hwang, C. Nishimura, P.G. McCormick, *Mater. Sci. Eng. A* **318** (2001) 22.
61. X. Zhang, H. Wang, M. Kassem, J. Narayan, C.C. Koch, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 3485.
62. X. Zhang, H. Wang, M. Kassem, J. Narayan, C.C. Koch, *Scripta Mater.* **46** (2002) 661.
63. X. Zhang, H. Wang, R.O. Scattergood, J. Narayan, C.C. Koch, *Mater. Sci. Eng. A* **344** (2003) 175.
64. M. I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender: *Thermal Plasmas. Fundamentals and Applications*, Vol. 1, Plenum Press, New York, pp.12, (1994).
65. E. Pfender: in *Plasma Processing and Synthesis of Materials* (Symposium in Boston, Massachusetts, 1983, ed. J. Székely, D. Apelian), Elsevier, New York, pp. 32 (1984).
66. E. Pfender, M. Boulos, P. Fauchais: in *Plasma Technology in Metallurgical Processing*, Iron and Steel Society, Warrendale, USA (1987).
67. J. Szépvölgyi, I. Mohai, I. Bertóti, E. Golbart, F.L. Riley, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 1175.
68. Mohai Ilona: *Ultradiszperz szilícium-nitrid porok szintézise nagyfrekvenciás termikus plazmában*, PhD értekezés, Veszprémi Egyetem (1997).
69. M. Omori, *Mater. Sci. Eng. A* **287** (2000) 183.
70. W.H. Gourdin, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 172.
71. R.T.C. Choo, J. M. Toguri, A. M. El-Sherik, U. Erb, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 384.
72. H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, *J. Mater. Res.* **13** (1998) 1186.

73. L.Q. Xing, P. Ochin, M. Harmelin, F. Faudot, J. Bigot, J.P. Chevalier, *Mater. Sci. Eng.* **A220** (1996) 155.
74. E. Gaffet, *Mater. Sci. Eng. A* **119** (1989) 185.
75. M. Abdellaoui, E. Gaffet, *Acta Mater.* **43** (1995) 1087.
76. M. Abdellaoui, E. Gaffet, *Acta Mater.* **44** (1996) 725.
77. D.G. Morris, M.A. Morris, *Scripta Met.* **34** (1996) 45.
78. M. Magini, A. Iasonna, F. Padella, *Scripta Mat.* **34** (1996) 13.
79. J.H. Ahn, Y.K. Paek, *J. Mater. Sci. Lett.* **18** (1999) 17.
80. G.B. Schaffer, J.S. Forrester, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 3157.
81. V.M. Segal, V.I. Reznikov, V.I. Kopylov, D.A. Pavlik, V.F. Malyshev, In: *Processes of plastic transformations of metals*. Minsk: Navuka i Teknika, 1984 p. 295
82. V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe, R. Z. Valiev, *Mater. Sci. Eng. A* **299** (2001) 59.
83. E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc.* **64B** (1951) 747.
84. N.J. Petch, *J. Iron Steel Inst.* **173** (1953) 25.
85. R.W. Siegel, G.E. Fougere, *Nanostruct. Mater.* **6** (1995) 205.
86. A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter, *Scr. Metal.* **23** (1989) 1679.
87. K. Lu, W.D. Wei, J.T. Wang, *Scr. Metall. Mater.* **24** (1990) 2319.
88. G.E. Fougere, J.R. Weertman, R.W. Siegel, S. Kim, *Scr. Metall. Mater.* **26** (1992) 1879.
89. D.A. Konstantinidis, E.C. Aifantis, *Nanostruct. Mater.* **10** (1998) 1111.
90. S. Takeuchi, *Scripta Mater.* **44** (2001) 1483.
91. A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust, *Scr. Metall. Mater.* **27** (1992) 1185.
92. H. Hahn, P. Mondal, K.A. Padmanabhan, *Nanostruct. Mater.* **9** (1997) 603.
93. H. Hahn, K.A. Padmanabhan, *Phil. Mag. B* **76** (1997) 559.
94. H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, D. Farkas, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 22.
95. H. Van Swygenhoven, A. Caro, *Nanostruct. Mater.* **9** (1999) 669.
96. H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 224105.
97. J. Schiotz, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, *Nature* **391** (1998) 561.
98. J. Schiotz, T. Verge, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11971.

99. N.Tsuji, Y.Ito, Y.Saito and Y.Minamino: Scripta Mater. **47** (2002), 893.
100. N. Tsuji, R. Ueji, Y. Ito, H.-W. Kim, Ultrafine Grained Materials IV. Edited by Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Z. Horita, M.J. Zehetbauer, S.L. Semiatin, and T.C. Lowe. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2006, p. 81.
101. B.Q. Han, Metall. Mater. Trans A **36** (2005) 957.
102. E. Ma, JOM **58** (2006) 49.
103. J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Adv. Chem. Phys. **98** (1997) 283.
104. A. Slawska-Waniewska, M. Gutowski, H.K. Lachowicz, T. Kulik, H. Matyja, Phys. Rev. **B46** (1992) 14594.
105. L. del Riego, M. El Ghannami, M. Dominguez, C.F. Conde, A. Conde, J. Magn. Magn. Mater. **196–197** (1999) 201.
106. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, L.F. Kiss, J. Magn. Magn. Mater. **215–216** (2000) 499.
107. T. Kemény, D. Kaptás, J. Balogh, L.F. Kiss, T. Pusztai, I. Vincze, J. Phys. C: Condens. Matter **11** (1999) 2841.
108. M. Takagi, J. Phys Soc. Japan, **9** (1954) 359.
109. Ph. Buffat, J.P. Borel, Phys. Rev A **13** (1976) 2287.
110. H.W. Sheng, J. Xu, L.G. Yu, X.K. Sun, Z.Q. Hu, K. Lu, J. Mater. Res. **11** (1996) 2841.
111. H.W. Sheng, G. Ren, L.M. Peng, Z.Q. Hu, K. Lu, J. Mater. Res. **12** (1997) 119.
112. Á. Révész, J. Lendvai, T. Ungár, Mater. Sci. Forum **343-3** (2000) 326.
113. P. Scardi and M. Leoni, J. Appl. Cryst. **32** (1999) 671.
114. P. Scardi, M. Leoni and Y. H. Dong, Eur. Phys. J. B **18** (2000) 23.
115. B. E. Warren and B. L. Averbach, J. Appl. Phys. **21** (1950) 595.
116. B. E. Warren, Progr. Metal Phys. **8** (1959) 147.
117. B. E. Warren, X-ray diffraction, Dover Publications, New York (1990)
118. A. J. C. Wilson, X-ray Optics, Methuen, London (1962)
119. M. A. Krivoglaz, K. P. Ryaboshapka, Fiz. Met. Metallovod. **15** (1963) 18.
120. C. E. Krill and R. Birringer, Phil. Mag. A **77** (1998) 621.
121. J. I. Langford, D. Louer and P. Scardi, J. Appl. Cryst. **33** (2000) 964.
122. G. K. Williamson and W. H. Hall, Acta metall. **1** (1953) 22.
123. M. A. Krivoglaz, Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals, Plenum Press, N. Y. (1969); and X-ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1996)

124. M. Wilkens, *phys. stat. sol. (a)* **2** (1970) 359.
125. M. Wilkens, *Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, ed. J. A. Simmons, R. de Wit, R. Bullough, Vol. II. Nat. Bur. Stand. (US) Spec. Publ. No. 317, Washington, DC. USA, (1970) p. 1195.
126. M. Wilkens, *phys. stat. sol. (a)* **104** (1987) K1-K6.
127. M. Wilkens, *Proc. 8th Int. Conf. Strength Met. Alloys (ICSMA 8)*, Tampere, Finland, 1988, eds. P. O. Kettunen, T. K. Lepistö, M. E. Lehtonen, Pergamon Press, (1988) pp. 47.
128. M. Wilkens and H. Eckert, *Z. Naturforschung* **19a** (1964) 459.
129. I. Groma, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 7535.
130. I. Groma, T. Ungár and M. Wilkens, *J. Appl. Cryst.* **21** (1988) 47.
131. P. Klimanek and R. Kuzel, Jr, *J. Appl. Cryst.* **21** (1988) 59.
132. R. Kuzel Jr. and P. Klimanek, *J. Appl. Cryst.* **21** (1988) 363.
133. R. Kuzel Jr. and P. Klimanek, *J. Appl. Cryst.* **22** (1989) 299.
134. T. Ungár and G. Tichy, *phys. stat. sol. (a)* **171** (1999) 425.
135. T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész and A. Borbély, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 992.
136. T. Ungár, A. Borbély, G. R. Goren-Muginstein, S. Berger and A. R. Rosen, *Nanostructured Materials* **11** (1999) 103.
137. T. Ungár, M. Leoni and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 290.
138. J. Gubicza, N. H. Nam, K. Máthis and V. V. Stolyarov, *Z. Kristallographie, Suppl.* **23** (2006) 93.
139. A. J. C. Wilson, *Nuovo Cimento*, **1** (1955) 277.
140. P. Scardi and M. Leoni, *Acta Cryst.* **A57** (2001) 604.
141. P., Scardi and M. Leoni, *Acta Cryst.* **A58** (2002) 190.
142. T. Gruber, T.W. Zerda, M. Gerspacher, *Carbon* **2** (1994) 1377.
143. T.W. Zerda, W. Xu, A. Zerda, Y. Zhao, R.B. Von Dreele. *Carbon* **38** (2000) 355.
144. G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 3041.
145. B. C. Lippencia and M. A. Hermanns, *Powd. Met.* **7** (1961) 66.
146. D.A. Hughes, N. Hansen, *Acta mater.* **48** (2000) 2985.
147. T. Ungár, G. Tichy, J. Gubicza, R. J. Hellmig, *Powder Diffraction* **20** (2005) 366.
148. T.D. Shen, C.C. Koch, *Acta Mater.* **44** (1996) 753.
149. B.L. Huang, R.J. Perez, E.J. Lavernia, M.J. Luton, *Nanostruct. Mater.* **7** (1996) 67.
150. K. Eickhoff, H. Vosskühler, *Z. Metallkunde* **44** (1953) 223.

151. J.L. Murray, Bull. Alloy Phase Diagrams **3** (1982) 60.
152. J. Balík, P. Lukác, L. P. Kubin, Scripta Mater. **42** (2000) 465.
153. X. Duan, T. Sheppard, J. Mat. Proc. Techn. **125–126** (2002) 179.
154. L. E. Murr, Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, Addison Wesley, Reading, MA, 1975.
155. J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, John Wiley and Sons, New York, NY, 1982.
156. D.H. Chung, W.R. Buessem, in: F.W. Vahldiek, S. A. Mersol (Eds.), Anisotropy of Single Crystal Refractory Compounds, Plenum Press, New York, Vol. 2, 1968, pp. 217-245.
157. L. Balogh, G. Ribárik, T. Ungár, J. Appl. Phys. 100 (2006) 023512.
158. F. Dalla Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P.F. Thomson, C.H.J. Davies, E.V. Pereloma, Acta Mater. 52 (2004) 4819.
159. I. Kovács, L. Zsoldos, Dislocations and Plastic Deformation, Pergamon Press, London, 1973.
160. B. Clausen, T. Lorentzen, T. Leffers, Acta mater. **46** (1998) 3087.
161. F. Hernández Olivares, J. Gil Sevillano, Acta metall. 35 (1987) 631.
162. N. Q. Chinh, G. Horváth, Z. Horita, T. G. Langdon, Acta Mater. 52 (2004) 3555.
163. S.V. Dobatkin, J.A. Szpunar, A.P. Zhilyaev, J.-Y. Cho and A.A. Kuznetsov, Mater. Sci. Eng. A, 462 (2007) 132.
164. R. Z. Valiev, Nature **419** (2002) 887.
165. Y. M. Wang, E. Ma, Acta Materialia, **52** (2004) 1699.
166. C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita, T.G. Langdon, Acta Mater. **51** (2003) 6139.
167. M. Murayama, Z. Horita, K. Hono, Acta Mater. **49** (2001) 21.
168. J.K. Kim, H.G. Jeong, S.I. Hong, Y.S. Kim, W.J. Kim, Scripta Mater. **45** (2001) 901.
169. L. F. Mondolfo, Metallurgical Rev. **153** (1971) 95.
170. Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Z. Jin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Acta Mater. **52** (2004) 4589.
171. J.Q. Su, T.W. Nelson, R. Mishra, M. Mahoney, Acta Mater. **51** (2003) 713.
172. U.F. Kocks, Phil. Mag. **13** (1966) 541.
173. M.H. Yoo, Metall Trans A **12** (1981) 409.
174. J. Koike, Mater. sci. Forum **419-422** (2003) 189.